



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΙΙ: ΑΝΑΛΥΣΗΣ, ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ & ΦΑΙΝΟΜΕΝΩΝ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ

**ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΜΟΝΑΔΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΙΘΥΛΟ-ΤΡΙΤΟΤΑΓΟΥΣ-
ΑΜΥΛΛΑΙΘΕΡΑ (ΤΑΕΕ) ΤΟΥ ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΟΥ ΕΛΠΕ ΑΣΠΡΟΠΥΡΓΟΥ ΜΕ
ΧΡΗΣΗ RETRO-SIM**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΟΙΚΟΝΟΜΟΥ ΓΕΩΡΓΙΟΣ

Επιβλέπων Καθηγητής: Βουτσάς Επαμεινώνδας

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Σεπτέμβριος 2023

Αθήνα

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου κατά το ακαδημαϊκό έτος 2022-2023.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Επαμεινώνδα Βουτσά για την ανάθεση του θέματος, την εμπιστοσύνη που μου έδειξε και την καθοδήγησή του καθ' όλη τη διάρκεια της διπλωματικής εργασίας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Ειρήνη Πετροπούλου για τη αμέριστη βοήθεια που μου παρείχε. Ο πολύτιμος χρόνος που αφιέρωσε καθώς και οι γνώσεις που μου μετέδωσε συντέλεσαν σημαντικό παράγοντα για την επιτυχή ολοκλήρωση της εργασίας.

Ευχαριστώ ιδιαιτέρως τον υποψήφιο διδάκτορα Άκη Τασιό, για τη διαρκή συμπαράσταση και τις συμβουλές του, σε κάθε στάδιο της διπλωματικής εργασίας. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του εργαστηρίου για την υποστήριξη τους και για το φιλικό κλίμα που δημιούργησαν.

Τέλος ευχαριστώ την οικογένεια και τους φίλους μου που στέκονται συνεχώς δίπλα μου και συμβάλλουν σημαντικά στην επίτευξη των στόχων μου.

Περιεχόμενα

Πρόλογος	1
Περίληψη	5
Abstract.....	8
Ευρετήριο πινάκων	10
Ευρετήριο διαγραμμάτων	12
Ευρετήριο Σχημάτων	14
1. Εισαγωγή.....	15
1.1 Σκοπός Διπλωματικής Εργασίας	15
1.2 Οι αιθέρες στη Βιομηχανία Καυσίμου.....	15
1.3 Χημικές Αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά την παραγωγή οξυγονούχων προσθέτων	16
1.3.1 Παραγωγή ΤΑΕΕ	16
1.3.2 Παραγωγή ΕΤΒΕ	17
1.3.3 Παραγωγή ΤΗΕΕ.....	17
1.3.4 Επίδραση Η ₂ O – παραγωγή ΤΑΑ.....	19
1.3.5 Αφυδάτωση αιθανόλης – παραγωγή ΔΕΕ	20
1.3.6 Παραγωγή Διμερών	20
1.5 Απόσταξη με Χημική Αντίδραση.....	24
2. Θερμοδυναμική Ανάλυση.....	26
2.1 Ισορροπία Φάσεων.....	26
2.2 Μοντέλα Συντελεστή Ενεργότητας Τοπικής Σύστασης	27
2.2.1 Το μοντέλο NRTL.....	27
2.2.2 Η μέθοδος συνεισφοράς ομάδων UNIFAC	27
2.3 Κυβικές Καταστατικές Εξισώσεις	29
2.3.1 Η εξίσωση Soave Redlich Kwong	29
2.3.2 Η εξίσωση Peng Robinson.....	30
3. Θερμοδυναμική Μοντελοποίηση	31
3.1 Εισαγωγή Συστατικών.....	31
3.2 Τάση Ατμών Καθάρων Συστατικών	32
3.3 Πρόρρηση Πολυσυστατικής Ισορροπίας Φάσης Ατμού-Υγρού	33
3.4 Αξιολόγηση Θερμοδυναμικού Μοντέλου	34
3.4.1 Μέθοδος αξιολόγησης.....	34
3.4.2 Αποτελέσματα ανάλυσης	36
3.4.3 Ενδεικτική παρουσίαση διαγραμμάτων ΙΦΑΥ δυαδικών συστημάτων	37
Δυαδικό σύστημα ΕΤΟΗ/2Μ2Β=	37

Διαδικό σύστημα 2M2B=/2M1B=.....	38
Διαδικό σύστημα ΕΤΟΗ/ΤΑΕΕ.....	38
Διαδικό σύστημα 2M2B=/ΤΑΕΕ	39
Διαδικό σύστημα ΕΤΟΗ/2M2P=	40
Διαδικό σύστημα ΤΑΑ/ΤΑΕΕ	41
4. Κινητική Ανάλυση	42
4.1 Μηχανισμοί Χημικών Αντιδράσεων	42
4.1.1 Ο μηχανισμός Eley-Rideal (ER).....	42
4.1.2 Ο μηχανισμός Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW)	43
4.1.3 Το μοντέλο Powerlaw (PL)	43
4.2 Κινητική σταθερά.....	44
4.3 Καταλύτης.....	45
4.3.1 Δομή και χαρακτηριστικά	45
4.3.2 Απενεργοποίηση καταλύτη	46
4.3.3 Δομή καταλυτικού packing στήλης απόσταξης με αντίδραση	47
5. Κινητική Μοντελοποίηση	49
5.1 Αντιδράσεις που εισάγονται στην προσομοίωση	49
5.2 Εισαγωγή κινητικής στο Petro-SIM.....	50
6. Υπολογιστικό Μέρος.....	54
6.1 Εισαγωγή εξοπλισμού στον προσομοιωτή.....	54
6.1.1 Αδιαβατικός αντιδραστήρας K-4901 (PR).....	57
6.1.2 Στήλη απόσταξη με αντίδραση N-4903/04 (RD).....	58
6.1.3 Αδιαβατικός αντιδραστήρας K-4902 (FR).....	61
6.1.4 Στήλη εκχύλισης N-4905	63
6.1.5 Στήλη κλασμάτωσης αιθανόλης/νερού N-4906	64
6.2 Προσαρμογή κινητικών παραμέτρων.....	66
6.3 Σύγκριση αποτελεσμάτων προσομοιωτή με τα δεδομένα του εγχειριδίου CD Tech	68
6.3.1 Γραφική σύγκριση αποτελεσμάτων προσομοίωσης με τα δεδομένα CD Tech	70
6.3.2 Μετατροπή Ισοαμυλενίων.....	75
6.4 Σύγκριση αποτελεσμάτων προσομοιωτή με βιομηχανικά δεδομένα ΕΛΠΕ (20/5/2020).....	76
6.4.1 Γραφική σύγκριση αποτελεσμάτων προσομοίωσης με τα βιομηχανικά δεδομένα ΕΛΠΕ (20/5/2020).....	79
6.4.2 Μετατροπή Ισοαμυλενίων.....	81
6.4.3 Θερμοκρασιακών προφίλ αντιδραστήρων και στήλης απόσταξης.....	83
6.5 Εισαγωγή παράγοντα καταλυτικής απενεργοποίησης στο μοντέλο προσομοίωσης	85
6.5.1 Προσαρμογή κινητικών παραμέτρων.....	86

6.5.2	Συσχέτιση προσαρμοσμένων παραμέτρων.....	87
6.5.3	Αξιολόγηση τελικού μοντέλου προσομοίωσης.....	91
6.6	Πρόταση βελτίωσης του διαχωρισμού αιθανόλης-νερού στη διεργασία μέσω της μεθόδου εκχυλιστικής απόσταξης.....	94
6.6.1	Εισαγωγή διάταξης εκχυλιστικής απόσταξης στον προσομοιωτή.....	94
6.6.2	Επιλογή διαλύτη εκχυλιστικής απόσταξης.....	97
6.6.3	Ενσωμάτωση διάταξης εκχυλιστικής απόσταξης στη διεργασία παραγωγής TAEΕ.....	100
	Προσομοίωση με δεδομένα εγχειριδίου CD Tech:.....	101
	Προσομοίωση με δεδομένα διυλιστηρίου από 5/2/2020.....	103
7.	Συμπεράσματα.....	105
8.	Προτάσεις για μελλοντική εργασία.....	108
	Βιβλιογραφία.....	109
	Παραρτήματα.....	112
	Παράρτημα I: Συντελεστές εκτεταμένης εξίσωσης Antoine.....	112
	Παράρτημα II: Δυαδικές παράμετροι αλληλεπίδρασης NRTL-SRK.....	114

Περίληψη

Η παρασκευή καυσίμων υψηλών προδιαγραφών απαιτεί την προσθήκη οξυγονούχων ενώσεων που διασφαλίζουν τη βέλτιστη καύση στον κινητήρα. Μετά την απαγόρευση της χρήσης μολύβδου άρχισαν να χρησιμοποιούνται αλκοόλες και αιθέρες για την αύξηση του αριθμού οκτανίου της βενζίνης. Η απαίτηση καυσίμων χαμηλής τάσης ατμών και χαμηλής διαλυτότητας στο νερό σταδιακά οδηγεί στην αύξηση της παραγωγής των αιθέρων έναντι αλκοολών προς χρήση ως πρόσθετα. Ακόμα, οι παγκόσμιες εξελίξεις όσον αφορά στην κλιματική αλλαγή επιφέρουν τη θέσπιση περιβαλλοντικών μέτρων που αποσκοπούν στην αύξηση της παραγωγής πράσινων καυσίμων. Ως εκ τούτου παρατηρείται στροφή της πετρελαϊκής βιομηχανίας στους αιθέρες που μπορούν να παραχθούν από βιοαιθανόλη, δηλαδή αιθανόλη βιολογικής προέλευσης. Στην παρούσα διπλωματική μελετάται η διεργασία παραγωγής αιθυλο-τριτοταγούς αμυλαιθέρα (ΤΑΕΕ), ο οποίος πληροί όλα τα κριτήρια που αναφέρθηκαν. Ειδικότερα σκοπός της διπλωματικής είναι η αναλυτική μελέτη και προσομοίωση της διεργασίας παραγωγής ΤΑΕΕ της υφιστάμενης μονάδας του διυλιστηρίου Ασπροπύργου των ΕΛΠΕ. Η προσομοίωση γίνεται στο υπολογιστικό περιβάλλον του Petro-SIM 6.2 και το τελικό μοντέλο αξιοποιείται για τη διερεύνηση βελτιστοποίησης της διεργασίας.

Βασική προϋπόθεση για την ανάπτυξη ενός εύστοχου μοντέλου προσομοίωσης είναι η επιλογή κατάλληλου θερμοδυναμικού μοντέλου. Λαμβάνοντας υπόψη τον μη ιδανικό χαρακτήρα του συστήματος, αλλά και το υψηλό εύρος πίεσης λειτουργίας της διεργασίας, επιλέγεται η χρήση ενός μοντέλου ενεργότητας σε συνδυασμό με κυβική καταστατική εξίσωση (NRTL-SRK). Η επιλογή των κατάλληλων δυαδικών παραμέτρων αλληλεπίδρασης, βασίζεται σε προηγούμενο ερευνητικό έργο που πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο θερμοδυναμικής. Η αξιοπιστία του θερμοδυναμικού μοντέλου επαληθεύεται μέσω ελέγχου της πρόβλεψης της ισορροπίας φάσης ατμού-υγρού σε επιλεγμένα δυαδικά συστήματα. Οι προβλέψεις του μοντέλου συγκρίνονται με αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας φάσεων, και υπολογίζονται οι σχετικές αποκλίσεις. Ενδεικτικά τα μέσα σχετικά σφάλματα πίεσης και σύστασης ατμών φάσης ανέρχονται σε 1.48% και 0.98% αντίστοιχα, πράγμα που αποτελεί ένδειξη εύστοχης θερμοδυναμικής μοντελοποίησης.

Όσον αφορά στην κινητική μοντελοποίηση, επιδιώκεται η εισαγωγή όλων των αντιδράσεων της διεργασίας στην προσομοίωση. Ειδικότερα μελετώνται οι αντιδράσεις αιθεροποίησης (με αιθανόλη) των ισοαμυλενίων και των ολεφινών που περιέχονται στο ρεύμα ελαφριάς νάφθας καταλυτικής πυρόλυσης (FCC) του διυλιστηρίου, ο ισομερισμός των ισοαμυλενίων, η αφυδάτωση της αιθανόλης προς παραγωγή διαιθυλαιθέρα (DEE) και η ενυδάτωση του ισοαμυλενίου 2-μέθυλο-2-βουτένιο προς παραγωγή 2-μεθυλβουταν-2-όλης (ΤΑΑ). Δεδομένου ότι όλες οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται μέσω ετερογενούς κατάλυσης, επιλέγεται ο μηχανισμός Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) για την περιγραφή τους. Ωστόσο, ο όρος της προσρόφησης που ορίζεται στη συγκεκριμένη έκφραση του ρυθμού δεν είναι εφικτό να εισαχθεί στις αντιδράσεις του προσομοιωτή και επομένως γίνεται προσαρμογή της κινητικής σταθεράς. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιούνται βιβλιογραφικά δεδομένα όσον αφορά τις τιμές των σταθερών ισορροπίας και ενέργειας ενεργοποίησης των αντιδράσεων, αλλά γίνεται προσαρμογή του προεκθετικού παράγοντα της κινητικής σταθεράς, έτσι ώστε να συμπεριλαμβάνεται η επίδραση της παραλειπόμενης σταθεράς προσρόφησης. Η συγκεκριμένη προσέγγιση κινητικής μοντελοποίησης αποδεικνύεται αποτελεσματική, καθώς οι τελικές προσαρμοσμένες κινητικές σταθερές οδηγούν σε ικανοποιητική πρόβλεψη της μετατροπής των αντιδράσεων στον αρχικό αντιδραστήρα. Σημειώνεται ότι οι προσαρμοσμένες παράμετροι χρησιμοποιούνται για την περιγραφή των αντιδράσεων στους δύο αντιδραστήρες, αλλά όχι για στην στήλη απόσταξης με αντίδραση (Reactive Distillation) για την οποία ο προσομοιωτής επιτρέπει μόνο τον ορισμό σταθεράς ισορροπίας.

Ύστερα από την ολοκλήρωση της θερμοδυναμικής και κινητικής μοντελοποίησης, γίνεται προσομοίωση ολόκληρης της συνεχούς διεργασίας. Μελετώνται δύο σενάρια. Στο πρώτο γίνεται σύγκριση των αποτελεσμάτων με τα δεδομένα που παρέχει ο κατασκευαστής για την κανονική λειτουργία της μονάδας και στο δεύτερο γίνεται προσομοίωση και αξιολόγηση σύμφωνα με πραγματικά δεδομένα λειτουργίας του διυλιστηρίου από τις 20/5/2020. Σε γενικές γραμμές σημειώνεται ικανοποιητική πρόβλεψη του μοντέλου προσομοίωσης, καθώς και στις δύο περιπτώσεις παρατηρούνται χαμηλές αποκλίσεις στις συστάσεις των ρευμάτων της διεργασίας, μεταξύ των προσομοιώσεων και των δεδομένων. Ωστόσο, δεν επιτυγχάνεται ακριβής πρόβλεψη της παραγωγής ΤΑΕΕ για τα επιμέρους στάδια της διεργασίας, καθώς υπολογίζονται σημαντικές αποκλίσεις για την μετατροπή ισοαμυλενίων, ιδίως στο δεύτερο σενάριο αξιολόγησης. Ενδεικτικά, τα σχετικά σφάλματα μετατροπής ισοαμυλενίων στους δύο αδιαβατικούς καταλυτικούς αντιδραστήρες (PR, FR) και τη στήλη απόσταξης με αντίδραση (RD) ανέρχονται σε 4.4% (PR), 19.6% (FR), 8.9% (RD) για την πρώτη περίπτωση και 21.7% (PR), 21.4% (FR), 6.0% (RD) για τη δεύτερη. Παρά τη διακύμανση στις αποκλίσεις των δύο αντιδραστήρων το μοντέλο δίνει ικανοποιητικές προβλέψεις όσον αφορά στη συνολική απόδοση της διεργασίας ως προς την παραγωγή ΤΑΕΕ, καθώς και στις δύο περιπτώσεις η απόκλιση στη συνολική μετατροπή ισοαμυλενίων είναι χαμηλότερη του 4%.

Η αδυναμία του μοντέλου να προβλέψει με ακρίβεια την παραγωγή ΤΑΕΕ στους δύο αντιδραστήρες, αποδίδεται εν μέρει στο φαινόμενο καταλυτικής απενεργοποίησης. Για την αύξηση της αξιοπιστίας των αποτελεσμάτων αλλά και για τη μελέτη της διεργασίας σε βάθος χρόνου, διερευνάται η εισαγωγή της επίδρασης της καταλυτικής γήρανσης στο κινητικό μοντέλο. Πιο συγκεκριμένα συλλέγονται βιομηχανικά δεδομένα για τη λειτουργία της μονάδας τα τελευταία τρία έτη με σκοπό να γίνει νέα προσαρμογή του προεκθετικού παράγοντα A. Η προσαρμογή αφορά τις παραμέτρους των δύο αντιδράσεων παραγωγής ΤΑΕΕ και γίνεται με δοκιμή και σφάλμα επιδιώκοντας την κατά το δυνατό προσέγγιση της μετατροπής του αρχικού αντιδραστήρα στις επιλεγμένες ημέρες λειτουργίας. Στη συνέχεια, γίνεται συσχέτιση των προσαρμοσμένων τιμών με το χρόνο λειτουργίας της μονάδας, (από την έναρξη παραγωγής ΤΑΕΕ). Από τη συσχέτιση προκύπτουν δύο εξισώσεις (μία για κάθε αντίδραση), οι οποίες χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό των κινητικών παραμέτρων συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας. Η αξιοποίηση των εξισώσεων για την προσομοίωση της λειτουργίας της μονάδας σε βάθος χρόνου οδηγεί στο συμπέρασμα ότι αυτή η προσέγγιση συμβάλλει σημαντικά στην αύξηση της αξιοπιστίας του μοντέλου. Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι η μετατροπή των αντιδράσεων επηρεάζεται σημαντικά από παροδικές συνθήκες λειτουργίας της μονάδας και συνεπώς η ακριβής εκτίμησή της, δεν είναι πάντα εφικτή.

Τελικό αντικείμενο μελέτης της παρούσας διπλωματικής αποτελεί η διερεύνηση βελτιστοποίησης του διαχωρισμού αιθανόλης-νερού της διεργασίας. Ο τρέχων διαχωρισμός πραγματοποιείται μέσω συμβατικής απόσταξης (στήλη N-4906) σε ατμοσφαιρική πίεση και περιορίζεται σημαντικά από το σχηματισμό αζεότροπου μεταξύ των δύο συστατικών. Για την άρση του συγκεκριμένου περιορισμού και την ανάκτηση καθαρής αιθανόλης, προτείνεται η μέθοδος της εκχυλιστικής απόσταξης. Κατά τη μελέτη του προτεινόμενου διαχωρισμού σημειώνεται ότι η βέλτιστη λειτουργία της διάταξης εκχυλιστικής απόσταξης προϋποθέτει την τροφοδοσία ποσότητας διαλύτη μεγαλύτερης ή ίσης (σε mole) της ποσότητας του μίγματος προς διαχωρισμό. Δεδομένης της τάξης μεγέθους των ρευμάτων του διυλιστηρίου κρίνεται αναγκαίο για τη βιωσιμότητα της διεργασίας να γίνεται συνεχής επαναχρησιμοποίηση του διαλύτη. Επίσης, διαπιστώνεται ότι η πλήρης ανάκτηση και ανακυκλοφορία του διαλύτη ενδέχεται να περιορίζεται από το σημείο θερμικής αποσύνθεσης του διαλύτη. Λαμβάνοντας υπόψη τους παραπάνω περιορισμούς, διερευνάται η χρήση αιθυλενογλυκόλης, τρι-αιθυλενογλυκόλης και γλυκερόλης ως διαλύτες εκχυλιστικής απόσταξης. Ύστερα από προσομοίωση του διαχωρισμού και με τους τρεις διαλύτες προκύπτει ότι η γλυκερόλη υπερέχει σημαντικά, καθώς συνιστά το μόνο διαλύτη που επιτρέπει την ανάκτηση καθαρής

αιθανόλης ενώ έχει υψηλή θερμοκρασία βρασμού και επομένως μπορεί να ανακυκλώνεται χωρίς να αποσυντίθεται. Μάλιστα η χρήση γλυκερόλης για το συγκεκριμένο σκοπό έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον δεδομένου ότι η συγκεκριμένη ουσία παράγεται σε υψηλές ποσότητες κατά την παραγωγή του βιοντίζελ. Αφού ολοκληρωθεί ο σχεδιασμός της εκχυλιστικής απόσταξης, η διάταξη ενσωματώνεται στην κανονική διεργασία, αντικαθιστώντας τη στήλη N-4906 και αξιολογείται η βελτίωση του διαχωρισμού σε συνθήκες κανονικής λειτουργίας. Τα τελικά αποτελέσματα δείχνουν αύξηση της καθαρότητας της ανακτώμενης αιθανόλης από 85% σε 98%.

Abstract

The production of high quality automotive fuel, requires the addition of oxygenate substances, that ensure its optimal combustion in the engine. After the use of lead was prohibited, alcohols and ethers began to be used to increase the octane number of gasoline. The demand for fuel with low volatility and low solubility in water, is gradually leading to an increase of the production of ethers, over alcohols, as gasoline additives. Also, the worldwide advancement of climate change has led to the establishment of environmental measures, aimed at increasing the production of green fuels. Therefore the petroleum industry is experiencing a shift towards ethers that can be produced from bioethanol, i.e. ethanol of biological origin. The production process of ethyl-tertiary amyl ether (TAEE) is studied in the presented diploma thesis. In particular, the purpose of this thesis is the analytical study and simulation of the TAEE production process of the existing unit in the Aspropyrgos refinery of ELPE. The simulation is performed in the computational environment of Petro-SIM 6.2 and the final model is used to investigate process optimization.

A key condition for the development of an accurate simulation is the selection of an appropriate thermodynamic model. Taking into account the non-ideal character of the system, as well as the high operating pressure range of the process, the use of an activity model combined with a cubic equation of state (NRTL-SRK) is chosen. The selection of appropriate binary interaction parameters is based on previous research work carried out in the same thermodynamics lab. The reliability of the thermodynamic model is verified by checking the prediction of vapour-liquid phase equilibria in selected binary systems. The model predictions are compared to the corresponding experimental phase equilibrium data and relative deviations are calculated. The average relative errors of pressure and vapour phase composition amount to 1.48% and 0.98% respectively, which is an indication of accurate thermodynamic modelling.

As far as kinetic modelling is concerned, the introduction of all the reactions of the process into the simulation is pursued. In particular the etherification reactions with (ethanol) of isoamylenes and olefins, found in the light naphtha stream from the fluid catalytic cracking (FCC) unit of the refinery, the isomerization of isoamylenes, the dehydration of ethanol to produce diethyl ether (DEE) and the hydration of 2-methyl-2-butene to produce 2-methyl-2-butanol (TAA), are studied. Since all reactions take place via heterogeneous catalysis, the Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) mechanism is chosen to describe them. However, the adsorption term defined in the specific reaction rate expression, cannot be introduced to the simulator, and so the kinetic constant is adjusted. In particular, literature data is used to specify the values of the equilibrium constants and the activation energy of the reactions, but the pre-exponential term of the kinetic constant is adjusted, so as to include the effect of the omitted adsorption constant. This kinetic modelling approach proves to be efficient, as the final fitted kinetic constants lead to a satisfactory prediction of the reaction conversions in the primary reactor. Note that the adjusted parameters are used to describe the reactions in the two reactors of the process (primary reactor, finishing reactor) but not the reactive distillation column, for which the simulator allows only the definition of the equilibrium constant.

After the completion of the thermodynamic and kinetic modelling, the entire continuous process is simulated. Two cases are studied. During the first, the results are compared to the data, provided by the unit manufacturer, regarding the normal operation of the process, while in the second the simulation results are compared to industrial data of the actual unit operation from 20/5/2020. In general, a satisfactory simulation of the model is noted, as in both cases low deviations are observed between the simulation and the corresponding data, regarding the process stream compositions. However, the model fails to accurately predict the production of TAEE in the individual stages of the process (PR, RD, FR), as significant errors are calculated for isoamylen conversion, especially in the

second evaluation case. The relative isoamylene conversion errors in the two adiabatic catalytic reactors (PR, FR) and the reactive distillation column (RD) amount to 4.4%, (PR), 19.6% (FR), 8.9% (RD) for the first case and 21.7% (PR), 21.4% (FR), 6.0% (RD) for the second. Despite the variation of the deviations of the two reactors, the model gives satisfactory predictions regarding the overall performance of the process in terms of TAE production, as in both cases the relative deviation of the total isoamylene conversion stays under 4%.

The inability of the model to accurately predict TAE production in the two reactors is partly attributed to the effect of catalytic deactivation. Aiming to increase the reliability of the results, as well as to make the simulation model suitable for the study of the process over time, the introduction of the effect of catalytic aging, into the kinetic model, is investigated. More specifically, industrial data of the unit operation during the last three years is collected, in order to re-adjust the pre-exponential factor. The adjustment concerns the parameters of the two reactions that result in TAE production and is done by trial and error, seeking results as close as possible to the actual conversion of the primary reactor on the selected days of operation. Then the adjusted values are correlated with the operating time of the unit (since the start of TAE production). This correlation results in two equations, (one for each reaction) which can be used to calculate the kinetic parameters as a function of the operating time. The utilization of these equations for the simulation of the process over time, leads to the conclusion this specific approach can increase the reliability of the model significantly. However, it should be noted that the conversion of the reactions is strongly affected by transient conditions during the unit's operation and therefore its exact estimation is not always possible.

The final object of study of this diploma thesis is the optimization of the ethanol-water separation at the last stage of the process. The current separation is carried out by conventional distillation (column N-4906) at atmospheric pressure and is severely limited, due to the azeotrope formation between the two components. To remove this limitation and recover pure ethanol, the method of extractive distillation is proposed. During the examination of the proposed separation, it is noted that the optimal operation of the extractive distillation requires that the solvent feed supply is equal or greater than the feed of the mixture to be separated (mole feed). Given the scale of the refinery streams, it is deemed necessary to continuously reuse the solvent in order to maintain a sustainable process. It is also found, that complete solvent recovery and recirculation may be limited by the thermal decomposition point of the solvent in use. Considering the above limitations, the use of ethylene glycol, tri-ethylene glycol and glycerol as extractive distillation solvents is investigated. After the simulation of the separation with all three solvents, it appears that glycerol is significantly superior, as it is the only solvent that allows the recovery of pure ethanol and has a high boiling point that prevents decomposition while recycling. In fact, the use of glycerol for this specific purpose is of particular interest, since this substance is produced in high quantities as a by-product during the production of bio-diesel. After the design of the extractive distillation is completed, the final setup is integrated into the process, replacing the N-4906 column, in order to evaluate the improvement of the separation under normal operating conditions. The final results show significant increase of the purity of recovered ethanol from 85% to 98%.

Ευρετήριο πινάκων

Πίνακας 1.1 Ιδιότητες αιθέρων που χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα στη βενζίνη	16
Πίνακας 3.1: Συστατικά συστήματος.....	31
Πίνακας 3.2: Επιλογή δυαδικών μιγμάτων για την αξιολόγηση της πρόρρησης ΙΦΑΥ του μοντέλου	35
Πίνακας 3.3: Αποτελέσματα ανάλυσης δυαδικών δεδομένων ισορροπίας ατμού υγρού για το μοντέλο NRTL-SRK.....	36
Πίνακας 5.1: Χημικές αντιδράσεις που εισάγονται στην προσομοίωση	49
Πίνακας 5.2: Βιβλιογραφικές παράμετροι υπολογισμού σταθεράς ισορροπίας	52
Πίνακας 5.3: Βιβλιογραφικές παράμετροι υπολογισμού κινητικής σταθεράς.....	52
Πίνακας 6.1: Κατασκευαστικά και λειτουργικά χαρακτηριστικά αδιαβατικού αντιδραστήρα PR	58
Πίνακας 6.2: Κατασκευαστικά και λειτουργικά χαρακτηριστικά διάταξης RD	59
Πίνακας 6.3: Χαρακτηριστικά διάταξης RD όπως ορίζονται στην προσομοίωση.....	60
Πίνακας 6.4: Κινητικά δεδομένα για την εισαγωγή των αντιδράσεων της στήλης RD ως αντιδράσεις «Equilibrium».....	60
Πίνακας 6.5: Χαρακτηριστικά στήλης εκχύλισης N-4905 όπως ορίζονται στην προσομοίωση	64
Πίνακας 6.6: Χαρακτηριστικά της στήλης κλασμάτωσης N-4906 όπως ορίζονται στην προσομοίωση	65
Πίνακας 6.7: Προσαρμοσμένες τιμές προεκθετικού παράγοντα κινητικής σταθεράς σε σύγκριση με τις αντίστοιχες βιβλιογραφικές	67
Πίνακας 6.8: Περιεκτικότητα μάζας αντιδρώντων και προϊόντων συστατικών στο ρεύμα εξόδου του PR	67
Πίνακας 6.9: Αναλυτική σύγκριση αποτελεσμάτων προσομοίωσης με τα δεδομένα του εγχειριδίου CD Tech	69
Πίνακας 6.10: %Μετατροπή ισοαμυλενίων ανά στάδιο διεργασίας.....	76
Πίνακας 6.11: Αναλυτική σύγκριση αποτελεσμάτων προσομοίωσης με βιομηχανικά δεδομένα των ΕΛΠΕ από τις 20/5/2020	78
Πίνακας 6.12: Μετατροπή ισοαμυλενίων ανά στάδιο διεργασίας.....	82
Πίνακας 6.13: Σύγκριση αποκλίσεων μοντέλου προσομοίωσης από τα δεδομένα του εγχειριδίου της μονάδας και τα βιομηχανικά δεδομένα.....	82
Πίνακας 6.14: Αποτελέσματα προσαρμογής κινητικών παραμέτρων σε δεδομένα διυλιστηρίου	86
Πίνακας 6.15: Σύγκριση προσαρμογής μαθηματικών συσχετίσεων της μείωσης του προεκθετικού παράγοντα A με το χρόνο λειτουργίας της μονάδας	91
Πίνακας 6.16: Αξιολόγηση αποτελεσμάτων προσομοίωσης για την μετατροπή ισοαμυλενίων με εφαρμογή της συσχέτισης απενεργοποίησης.....	92
Πίνακας 6.17: Λειτουργικά χαρακτηριστικά διατάξεων διαχωρισμού του μίγματος αιθανόλης-νερού	96
Πίνακας 6.18: Αποτελέσματα διαχωρισμού στη στήλη N-4906	96
Πίνακας 6.19: Αποτελέσματα διαχωρισμού με εκχυλιστική απόσταξη.....	96
Πίνακας 6.20: Σύγκριση της επίδρασης διαλύτη στα λειτουργικά χαρακτηριστικά της διάταξης εκχυλιστικής απόσταξης.....	98
Πίνακας 6.21: Σύγκριση αποτελεσμάτων διαχωρισμού εκχυλιστικής απόσταξης με διαφορετικούς διαλύτες.....	98
Πίνακας 6.22: Σύγκριση λειτουργικών χαρακτηριστικών διάταξης διαχωρισμού αιθανόλης νερού της διεργασίας πριν και μετά την προσθήκη της εκχυλιστικής απόσταξης (προσομοίωση με δεδομένα CD Tech).....	101
Πίνακας 6.23: Σύγκριση τελικών σταδίων διαχωρισμού της διεργασίας πριν και μετά την προσθήκη εκχυλιστικής απόσταξης (προσομοίωση με δεδομένα CD Tech).....	102

Πίνακας 6.24: Σύγκριση λειτουργικών χαρακτηριστικών διάταξης διαχωρισμού αιθανόλης-νερού της διεργασίας πριν και μετά την προσθήκη της εκχυλιστικής απόσταξης (προσομοίωση με δεδομένα διυλιστηρίου από 5/2/2020)	103
Πίνακας 6.25: Σύγκριση τελικών σταδίων διαχωρισμού της διεργασίας πριν και μετά την προσθήκη εκχυλιστικής απόσταξης (προσομοίωση με δεδομένα διυλιστηρίου από 5/2/2020).....	103
Πίνακας I.1: Σταθεροί συντελεστές εκτεταμένης εξίσωσης Antoine που χρησιμοποιείται στο Petro-SIM	112
Πίνακας II.1: Δυαδικές παράμετροι αλληλεπίδρασης για το μοντέλο NRTL-SRK της προσομοίωσης	114
Πίνακας II.2: Δυαδικές παράμετροι αλληλεπίδρασης NRTL για τη διερεύνηση επιλογής διαλύτη εκχυλιστικής απόσταξης.....	152

Ευρετήριο διαγραμμάτων

Διάγραμμα 3.1: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα ΕΤΟΗ/2Μ2Β= σε P=1.0132 bar	37
Διάγραμμα 3.2: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού υγρού για το μίγμα 2Μ2Β=/2Μ1Β= σε P=0.0006 bar	38
Διάγραμμα 3.3: Διάγραμμα ισορροπίας ατμού-υγρού για το μίγμα ΕΤΟΗ/ΤΑΕΕ σε T=362.82 K	38
Διάγραμμα 3.4: Διάγραμμα ισορροπίας ατμού-υγρού για το μίγμα 2Μ1Β=/ΤΑΕΕ σε P=0.87 bar	39
Διάγραμμα 3.5: Διάγραμμα ισορροπίας ατμού-υγρού για το μίγμα ΕΤΟΗ/2Μ2Ρ= σε T=383.2 K	40
Διάγραμμα 3.6: Διάγραμμα ισορροπίας τάσης ατμών για το μίγμα ΤΑΑ/ΤΑΕΕ σε T=358.1K	41
Διάγραμμα 6.1: Μαζική περιεκτικότητα αντιδρώντων και προϊόντων συστατικών στο ρεύμα εξόδου (204) του αντιδραστήρα PR (K-4901)	70
Διάγραμμα 6.2: Μαζική περιεκτικότητα συστατικών στο ρεύμα πυθμένα (205) της στήλης RD (N-4903/4).....	71
Διάγραμμα 6.3: Μαζική περιεκτικότητα συστατικών στο ρεύμα κορυφής (206) της στήλης RD (N-4903/4).....	71
Διάγραμμα 6.4: Μαζική περιεκτικότητα αντιδρώντων και προϊόντων συστατικών στο ρεύμα εξόδου (214) του αντιδραστήρα FR (K-4902).....	72
Διάγραμμα 6.5: Μαζική περιεκτικότητα συστατικών στο ρεύμα κορυφής (210) της στήλης εκχύλισης (N-4905)	73
Διάγραμμα 6.6: Μαζική περιεκτικότητα συστατικών στο ρεύμα εισόδου (207) της στήλης κλασμάτωσης της αιθανόλης (N-4906)	74
Διάγραμμα 6.7: Μαζική περιεκτικότητα συστατικών στο ρεύμα κορυφής (208) της στήλης κλασμάτωσης της αιθανόλης (N-4906)	74
Διάγραμμα 6.8: Μαζική περιεκτικότητα συστατικών στο ρεύμα πυθμένα (209) της στήλης κλασμάτωσης της αιθανόλης (N-4906)	75
Διάγραμμα 6.9: Μαζική περιεκτικότητα αντιδρώντων και προϊόντων συστατικών στο ρεύμα εξόδου (204) του αντιδραστήρα PR (K-4901)	79
Διάγραμμα 6.10: Μαζική περιεκτικότητα συστατικών στο ρεύμα πυθμένα (205) της στήλης απόσταξης με αντίδραση (N-4903/4).....	80
Διάγραμμα 6.11: Μαζική περιεκτικότητα συστατικών στο ρεύμα κορυφής (206) της στήλης απόσταξης με αντίδραση (N-4903/4).....	80
Διάγραμμα 6.12: Μαζική περιεκτικότητα συστατικών στο ρεύμα κορυφής (210) της στήλης εκχύλισης (N-4905).....	81
Διάγραμμα 6.13: Θερμοκρασιακό προφίλ αντιδραστήρα PR (K-4901) (μήκος αντιδραστήρα: 9.3m) 83	
Διάγραμμα 6.14: Θερμοκρασιακό προφίλ αντιδραστήρα FR (K-4902) (μήκος αντιδραστήρα 9.3m) . 84	
Διάγραμμα 6.15: Θερμοκρασιακό προφίλ στήλης απόσταξης με αντίδραση (N-4903/4)	85
Διάγραμμα 6.16: Γραμμική συσχέτιση μείωσης προεκθετικού παράγοντα A1 με το χρόνο λειτουργίας της μονάδας.....	87
Διάγραμμα 6.17: Εκθετική συσχέτιση μείωσης προεκθετικού παράγοντα A1 με το χρόνο λειτουργίας της μονάδας.....	88
Διάγραμμα 6.18: Γραμμική συσχέτιση μείωσης προεκθετικού παράγοντα A2 με το χρόνο λειτουργίας της μονάδας.....	88
Διάγραμμα 6.19: Εκθετική συσχέτιση μείωσης προεκθετικού παράγοντα A2 με το χρόνο λειτουργίας της μονάδας.....	89
Διάγραμμα 6.20: Συσχέτιση μορφής Powerlaw προεκθετικού παράγοντα A1 με το χρόνο λειτουργίας της μονάδας.....	90

Διάγραμμα 6.21: Συσχέτισης μορφής Powerlaw προεκθετικού παράγοντα A2 με το χρόνο λειτουργίας της μονάδας.....	90
Διάγραμμα 6.22: Σύγκριση της επίδρασης του διαλύτη εκχυλιστικής απόσταξης στην καθαρότητα των ανακτώμενων συστατικών	99
Διάγραμμα 6.23: Σύγκριση καθαρότητας ανακτώμενων συστατικών στο τελικό στάδιο της διεργασίας πριν και μετά την προσθήκη της διάταξης εκχυλιστικής απόσταξης (προσομοίωση με δεδομένα CD Tech)	102
Διάγραμμα 6.24: Σύγκριση καθαρότητας ανακτώμενων συστατικών στο τελικό στάδιο της διεργασίας πριν και μετά την προσθήκη της διάταξης εκχυλιστικής απόσταξης (προσομοίωση με δεδομένα διυλιστηρίου από 5/2/2020)	104

Ευρετήριο Σχημάτων

Σχήμα 1.1: Αντίδραση ισοαμλενίων (2M1B και 2M2B) με αιθανόλη όπως παραγωγή ΤΑΕΕ [14] ...	17
Σχήμα 1.2: (α) Σύνθεση ΕΤΒΕ, ΤΑΕΕ, ΤΗΕΕ1, και ΤΗΕΕ2 από τις αντίστοιχες ολεφίνες, (β) Σύνθεση ΤΗΕΕ3 συμπεριλαμβανομένου του ισομερισμού μεταξύ C3M2P (B2), T3M2P (B3), and 2E1B (B1) [18]	18
Σχήμα 1.3: Σύνθεση αιθέρων μέσω αντίδρασης αιθανόλης με C4-C6 ολεφίνες [11].....	19
Σχήμα 1.4: Απλοποιημένο διάγραμμα ροής της διεργασίας παραγωγής ΤΑΕΕ στη μονάδα U-4900 του διωλιστηρίου Ασπροπύργου [23].....	23
Σχήμα 4.1: Σχηματική απεικόνιση μηχανισμών αντίδρασης LHHW και ER στην καταλυτική επιφάνεια [32]	43
Σχήμα 4.2: Μακροπορώδης και μικροπορώδης δομή ρητίνης ιοντοεναλλαγής [5].....	45
Σχήμα 4.3: Χημική δομή όξινης ρητίνης ιοντοεναλλαγής [5].....	46
Σχήμα 4.4: (α) Σχηματική αναπαράσταση δομής πληρωτικού υλικού με καταλύτη που περιλαμβάνεται μέσα σε μια στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση[5], (β) Katapak-SP, Sulzer reactive distillation packing [39].....	47
Σχήμα 4.5: Σχηματική αναπαράσταση ενσωμάτωσης καταλυτικών σωματιδίων στο πληρωτικό υλικό [5].....	48
Σχήμα 6.1: Διάγραμμα ροής διεργασίας όπως προσομοιώνεται στο Petro-SIM.....	55
Σχήμα 6.2 (α,β): Μεγέθυνση διαγράμματος ροής προσομοίωσης στο Petro-SIM	56
Σχήμα 6.3: Αδιαβατικός αντιδραστήρας K-4901 (PR) της μονάδας U-4900 των ΕΛΠΕ, συμπεριλαμβανομένων των μετρητικών οργάνων και του συμπληρωματικού εξοπλισμού [23]	57
Σχήμα 6.4: Διάταξη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) της μονάδας U-4900 των ΕΛΠΕ, συμπεριλαμβανομένων των μετρητικών οργάνων και του συμπληρωματικού εξοπλισμού [23]	59
Σχήμα 6.5: Αδιαβατικός αντιδραστήρας K-4902 (FR) της μονάδας U-4900 των ΕΛΠΕ, συμπεριλαμβανομένων των μετρητικών οργάνων και του συμπληρωματικού εξοπλισμού [23]	62
Σχήμα 6.6: Στήλη εκχύλισης αιθανόλης N-4905 της μονάδας U-4900 των ΕΛΠΕ, συμπεριλαμβανομένων των μετρητικών οργάνων και του συμπληρωματικού εξοπλισμού [23]	63
Σχήμα 6.7: Στήλη κλασμάτωσης αιθανόλης/νερού N-4906 της μονάδας U-4900 των ΕΛΠΕ, συμπεριλαμβανομένων των μετρητικών οργάνων και του συμπληρωματικού εξοπλισμού [23]	65
Σχήμα 6.8: Διαχωρισμός αιθανόλης νερού στη στήλη N-4906 της μονάδας (τρέχων διαχωρισμός). 95	
Σχήμα 6.9: Προτεινόμενη διάταξη διαχωρισμού αιθανόλης νερού με εκχυλιστική απόσταξη	95
Σχήμα 6.10: Τελικό στάδιο διεργασίας ύστερα από ενσωμάτωση της προτεινόμενης διάταξης εκχυλιστικής απόσταξης.....	100

1. Εισαγωγή

1.1 Σκοπός Διπλωματικής Εργασίας

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η ανάπτυξη μοντέλου για την προσομοίωση της διεργασίας παραγωγής αιθυλοτριτοταγούς αμυλαιθέρα (ΤΑΕΕ) των διυλιστηρίων Ασπροπύργου των ΕΛΠΕ στο υπολογιστικό περιβάλλον Petro-SIM 6. Το τελικό μοντέλο προσομοίωσης αξιοποιείται για την μελέτη του φαινομένου καταλυτικής απενεργοποίησης και την διερεύνηση του διαχωρισμού αιθανόλης-νερού της διεργασίας, μέσω της μεθόδου εκχυλιστικής απόσταξης.

1.2 Οι αιθέρες στη Βιομηχανία Καυσίμου

Η ποιότητα του καυσίμου των βενζινοκινητήρων καθορίζεται από τον αριθμό οκτανίου. Όσο υψηλότερος είναι ο αριθμός οκτανίου ενός καυσίμου, τόσο μεγαλύτερη αντίσταση παρουσιάζει στον «κρότο», δηλαδή στην πρόωρη ανάφλεξή του εντός του κυλίνδρου, η οποία μειώνει την απόδοση και προκαλεί ζημιά στον κινητήρα. Η βενζίνη που χρησιμοποιείται για την αυτοκίνηση προέρχεται από τη νάφθα, δηλαδή ένα μίγμα υδρογονανθράκων (C5-C12) το οποίο προκύπτει, κατά κύριο λόγο, ως ελαφρύ κλάσμα από την ατμοσφαιρική απόσταξη του αργού πετρελαίου, αλλά παράγεται και από διεργασίες επεξεργασίας των βαρύτερων κλασμάτων του διυλιστηρίου όπως η καταλυτική πυρόλυση FCC. Κατά την επεξεργασία της, η νάφθα περνάει από διεργασίες ισομερισμού (για light naphtha: C5-C6) και αναμόρφωσης (για heavy naphtha: C7-C12) και στη συνέχεια δέχεται προσθήκη οξυγονούχων ενώσεων, με σκοπό το τελικό προϊόν να πληροί τις σχετικές προδιαγραφές αριθμού οκτανίου (RON βενζίνης: 95-100). Μετά την απαγόρευση της χρήσης ενώσεων μόλυβδου, λόγω της τοξικότητάς τους, άρχισαν να χρησιμοποιούνται αλκοόλες και αιθέρες ως πρόσθετα για την αύξηση του αριθμού οκτανίου. Η υψηλή τάση ατμών των αλκοολών συνιστά ανεπιθύμητο χαρακτηριστικό και καθιστά τους αιθέρες καλύτερο αντικροτικό μέσο. Μάλιστα, αποδείχθηκε ότι η χρήση αιθέρων ως οξυγονικά μέσα μειώνει τις τοξικές εκπομπές (CO) βελτιώνοντας την καύση της βενζίνης [1]. Ο μεθυλοτριτοταγής-βουτυλαιθέρας (MTBE) και ο αιθυλοτριτοταγής-βουτυλαιθέρας (ETBE) αποτελούν τις δύο πιο διαδεδομένες ενώσεις, από την κατηγορία των αιθέρων, για τη συγκεκριμένη χρήση [2]. Οι ιδιότητες που καθιστούν τους αιθέρες καλύτερα πρόσθετα βενζίνης παρουσιάζονται στον πίνακα 1.1.

Για πολλά χρόνια, ο MTBE αποτελούσε το πλέον ευρέως χρησιμοποιούμενο πρόσθετο στη βενζίνη, ωστόσο η υψηλή διαλυτότητά του στο νερό είχε ως αποτέλεσμα τη μόλυνση υπόγειων υδάτων, πράγμα που οδήγησε στην απαγόρευση της χρήσης του στην Αμερική το 2007. Το γεγονός αυτό, σε συνδυασμό με το σταδιακό περιορισμό της διάθεσης ισοβουτυλενίου, προς παραγωγή MTBE και ETBE, λόγω στροφής προς διαφορετικές διεργασίες όπως ή αλκυλίωση (alkylation) [3], δημιούργησαν την ανάγκη αξιοποίησης αιθέρων διαφορετικής προέλευσης. Κατάλληλα υποκατάστατα συνιστούν οι τριτοταγής-αμυλο-μεθυλαιθέρας (TAME), αιθυλοτριτοταγής αμυλαιθέρας (ΤΑΕΕ) και τριτοταγής εξυλ-αιθυλαιθέρας (THEE) οι οποίοι είναι αιθέρες χαμηλής τάσης ατμών, που παράγονται μέσω αντίδρασης C5 και C6 τριτοταγών ολεφινών με μεθανόλη και αιθανόλη. Η παραγωγή των συγκεκριμένων αιθέρων παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, καθώς οι ολεφίνες που απαιτούνται για την σύνθεσή τους, βρίσκονται σε σχετικά υψηλές ποσότητες στο ρεύμα ελαφριάς νάφθας FCC των διυλιστηρίων. Συνεπώς, υπάρχει η δυνατότητα απευθείας σχηματισμού των αιθέρων κατά την παραγωγή της βενζίνης, χωρίς να απαιτείται η ξεχωριστή προσθήκη τους στο τελικό μίγμα και επιτυγχάνοντας βέλτιστη ανάμειξη [1] [2].

Ειδικότερα, όσον αφορά στην παραγωγή των συγκεκριμένων αιθέρων, οι TAME και ΤΑΕΕ παράγονται από την αντίδραση C5 ολεφινών με μεθανόλη και αιθανόλη αντίστοιχα. Η μεθανόλη είναι συνήθως φθηνότερη ενώ οδηγεί σε μεγαλύτερη απόδοση στην παραγωγή αιθέρα. Ωστόσο, η παραγωγή αιθέρα μέσω αιθανόλης δίνει τη δυνατότητα αξιοποίησης βιοαιθανόλης, δηλαδή αιθανόλης

παραγόμενης από βιομάζα. Δεδομένων των ισχυόντων περιβαλλοντικών όρων και της ανάπτυξης της χρήσης βιοκαυσίμων στον τομέα της ενέργειας (Renewable Energy Directive)[4], η παραγωγή αιθέρων, προερχόμενων από βιολογικής προέλευσης αιθανόλη, όπως ο ΤΑΕΕ, αποτελεί σημείο ενδιαφέροντος στη βιομηχανία καυσίμων [1].

Ο αιθέρας ΤΑΕΕ αυτή τη στιγμή χρησιμοποιείται αποκλειστικά ως πρόσθετο στη βιομηχανία καυσίμων και ως διαλύτης σε εργαστηριακή κλίμακα. Η παραγωγή του αιθέρα σε βιομηχανική κλίμακα γίνεται εντός των διυλιστηρίων. Κύριο σχεδιαστικό ζήτημα σε διεργασίες παραγωγής ΤΑΕΕ (όπως και ΤΑΜΕ, ΕΤΒΕ, ΜΤΒΕ) [5]είναι το εάν οι χημικές αντιδράσεις και οι διαχωρισμοί θα γίνονται σε διακριτά στάδια ή ταυτόχρονα. Όπως αναλύεται στο κεφάλαιο 1.5, η απόσταξη με ταυτόχρονη χημική αντίδραση προσφέρει σημαντικά πλεονεκτήματα σε διεργασίες που χαρακτηρίζονται από πολυσυστατικά ρεύματα και συστήματα πολλαπλών αντιδράσεων και για αυτόν το λόγο η συγκεκριμένη μέθοδος (Reactive Distillation) αξιοποιείται, σχεδόν πάντα ως ένα βαθμό, κατά την παραγωγή του αιθέρα.

Πίνακας 1.1 Ιδιότητες αιθέρων που χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα στη βενζίνη

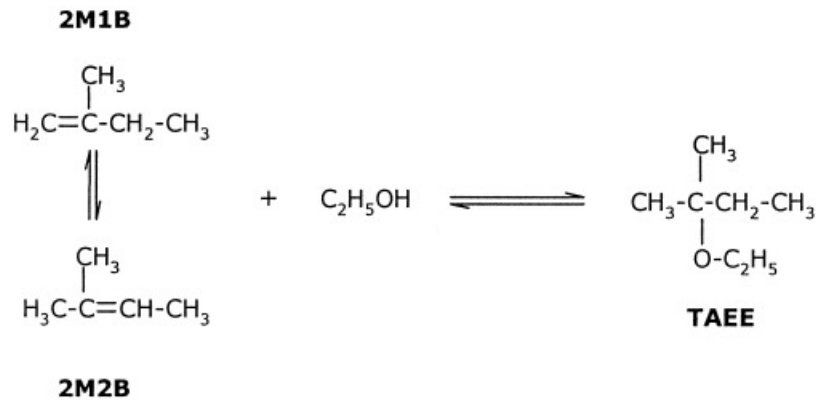
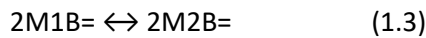
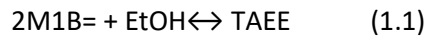
	Μοριακός τύπος	Μοριακό βάρος (g/mol)	Τάση ατμών @T=320 K (bar)	Κανονικό σημείο βρασμού (Κ)	Διαλυτότητα στο νερό @T=298 Κ	Research Octane Number (RON)	Motor Octane Number (MON)
MTBE	C ₅ H ₁₂ O	88.15	0.745	328.3 [6]	5 [7]	117 [8]	103
ETBE	C ₆ H ₁₄ O	102.17	0.414	346 [9]	1.2 [7]	119 [8]	105
TAME	C ₆ H ₁₄ O	102.17	0.262	359 [10]	1.15 [7]	112 [5]	98
ΤΑΕΕ	C ₇ H ₁₆ O	116.2	0.146	375 [10]	0.4 [7]	106	95
THEE	C ₈ H ₁₈ O	130.23	-	-	-	103.7 [11]	92.3

Η χρήση οξυγονούχων πρόσθετων κατά την παραγωγή της βενζίνης είναι περιορισμένη βάσει θεσμοθετημένων ορίων. Συγκεκριμένα στην Ευρώπη η επιτρεπόμενη περιεκτικότητα στη βενζίνη είναι περίπου έως 2.75 vol% για μεθανόλη και έως 22 vol% για αιθέρες C5+ [7]. Ο περιορισμός στην περιεκτικότητα αλκοόλης αποσκοπεί στην αποφυγή υπερβολικής αύξησης της τάσης ατμών του καυσίμου, ενώ ο περιορισμός για τους αιθέρες σχετίζεται με τη μείωση της θερμογόνου δύναμης του καυσίμου, λόγω υπερβολικής παρουσίας οξυγόνου.

1.3 Χημικές Αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά την παραγωγή οξυγονούχων προσθέτων

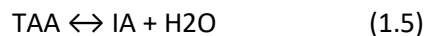
1.3.1 Παραγωγή ΤΑΕΕ

Το 2-αιθόξυ-2-μεθυλοβουτάνιο (κατά IUPAC), ή εναλλακτικά ο αίθυλο-τριτοταγής αμυλαιθέρας (ΤΑΕΕ) παράγεται μέσω εξώθερμης αντίδρασης ισορροπίας των ισοαμυλενίων 2-μεθυλοβουτ-1-ένιο (2Μ1Β) και 2-μεθυλοβουτ-2-ένιο (2Μ2Β) με την αιθανόλη (ΕΤΟΗ). Η αντίδραση με το 2Μ1Β αποδεικνύεται πως είναι πιο γρήγορη και η ενέργεια ενεργοποίησης μικρότερη[12]. Σημειώνεται ότι οι αντιδράσεις αιθεροποίησης περιορίζονται από την αντίδραση ισομερισμού του 2Μ1Β όπως 2Μ2Β [13].



Σχήμα 1.1: Αντίδραση ισοαμυλενίων (2M1B και 2M2B) με αιθανόλη όπως παραγωγή TAE [14]

Παραγωγή TAE μπορεί εναλλακτικά να επιτευχθεί μέσω αντίδρασης όπως αιθανόλης (EtOH) με 2-μεθυλοβουταν-2-όλης (TAA)[15, 16]. Κατά την συγκεκριμένη αντίδραση πραγματοποιείται ταυτόχρονη αφυδάτωση της αλκοόλης, η οποία συνοδεύεται από παραγωγή ισοαμυλενίων (IA), που αντιδρούν με την αιθανόλη προς παραγωγή TAE, όπως περιγράφηκε παραπάνω. Στην προκειμένη περίπτωση λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις 1.4-1.6:



Σημειώνεται ότι στη συγκεκριμένη διεργασία δεν πραγματοποιείται παραγωγή TAE από αλκοόλη TAA.

1.3.2 Παραγωγή ETBE

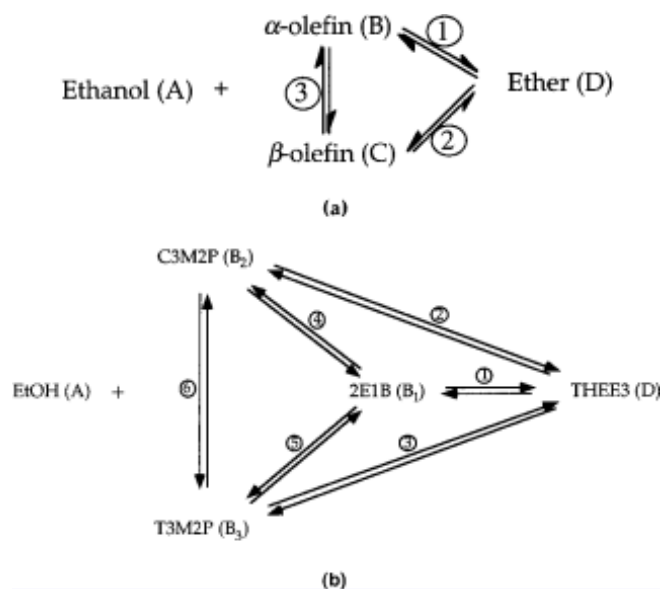
Το 2-αιθόξυ-2-μεθυλοπροπάνιο (κατά IUPAC) ή εναλλακτικά ο αιθυλο-τριτοταγής βουτυλαιθέρας (ETBE) παράγεται με αντίδραση 2-μέθυλοπροπ-1-ενίου ή εναλλακτικά ισοβουτυλενίου με αιθανόλη λόγω του διπλού δεσμού στον τριτοταγή άνθρακα[11].



1.3.3 Παραγωγή THEE

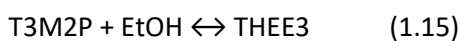
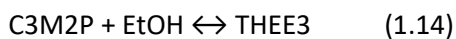
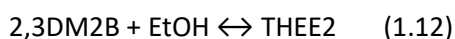
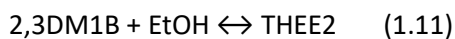
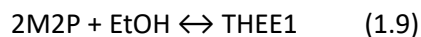
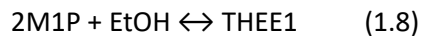
Ομοίως με την αντίδραση παραγωγής TAE, οι C6 ολεφίνες αντιδρούν με αιθανόλη προς παραγωγή τριτοταγούς εξυλ-αιθυλαιθέρα THEE. Ο THEE εμφανίζεται σε 3 ισομερείς μορφές: 2-μέθυλ-2-αιθόξυ πεντάνιο (THEE1), 2,3-διμέθυλ-2-αιθόξυ βουτάνιο (THEE2), 3-μέθυλ-3-αιθόξυ πεντάνιο (THEE3). Ο THEE1 παράγεται είτε από αντίδραση αιθανόλης με 2-μεθυλοπεντ-1-ένιο (2M1P) ή 2-μέθυλοπεντ-2-ένιο (2M2P). Ο THEE2 παράγεται με αντίδραση αιθανόλης είτε με 2,3-διμέθυλο-1-βουτένιο

(2,3DM1B) ή 2,3-διμέθυλο-2-βουτένιο (2,3DM2B). Ο THEE3 παράγεται με αντίδραση αιθανόλης είτε με cis ή trans 3-μέθυλο-2-πεντένιο (C3M2P ή T3M2P) ή 2-αιθύλο-1-βουτένιο (2E1B) [11, 17]



Σχήμα 1.2: (α) Σύνθεση ETBE, TAEE, THEE1, και THEE2 από τις αντίστοιχες ολεφίνες, (β) Σύνθεση THEE3 συμπεριλαμβανομένου του ισομερισμού μεταξύ C3M2P (B₂), T3M2P (B₃), and 2E1B (B₁) [18]

Αναλυτικά πραγματοποιούνται οι εξής αντιδράσεις:



Iso-olefins	Ethers fomed with Ethanol
isobutylene $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	2-methyl-2-ethoxy propane ethyl tert-butyl ether ETBE $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
2-methyl-1-butene $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_5\text{C}_2-\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	2-methyl-2-ethoxy butane tert-amyl ethyl ether TAAE $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
2-methyl-2-butene $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	
2-methyl-1-pentene $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_7\text{C}_3-\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	2-methyl-2-ethoxy pentane 1,1-dimethylbutyl ethyl ether THEE1 $\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
2-methyl-2-pentene $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	
2,3-dimethyl-1-butene $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	2,3-dimethyl-2-ethoxy butane 1,1,2-trimethylpropyl ethyl ether THEE2 $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
2,3-dimethyl-2-butene $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	
cis-3-methyl-2-pentene $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{CH} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	3-methyl-3-ethoxy pentane 1-ethyl-1-methylpropyl ethyl ether THEE3 $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{H}_5\text{C}_2-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
trans-3-methyl-2-pentene $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{CH} \end{array}$	
2-ethyl-1-butene $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{H}_5\text{C}_2-\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	

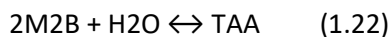
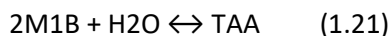
Σχήμα 1.3: Σύνθεση αιθέρων μέσω αντίδρασης αιθανόλης με C4-C6 ολεφίνες [11]

Η παραγωγή ΤΑΕΕ ΕΛΠΕ επιτυγχάνεται με προσθήκη αιθανόλης σε ρεύμα ελαφριάς νάφθα, προερχόμενης από τη μονάδα καταλυτικής πυρόλυσης (FCC), στο οποίο, πέρα από τις ολεφίνες C5, εμπεριέχονται μικρές ποσότητες ισοβουτυλενίου και ολεφινών C6. Συνεπώς, η παραγωγή ΤΑΕΕ αναμένεται να συνοδεύεται από παραγωγή ETBE και THEE, ανάλογα με τη σύσταση του ρεύματος τροφοδοσίας.

1.3.4 Επίδραση H₂O – παραγωγή ΤΑΑ

Η ενδεχόμενη αξιοποίηση βιοαιθανόλης για την παραγωγή ΤΑΕΕ, συνεπάγεται αυξημένη πιθανότητα ύπαρξης νερού στο σύστημα αντιδρώντων. Σύμφωνα με έρευνες [19] το νερό μειώνει την απόδοση της αντίδρασης αιθεροποίησης ευνοώντας την παράπλευρη αντίδραση των ολεφινών προς το

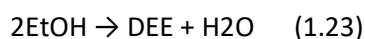
σχηματισμό τριτοταγών αλκοολών. Πιο συγκεκριμένα, η ενυδάτωση C4 ολεφινών παράγει τριτ-βουτυλική αλκοόλη (TBA), ενώ η ενυδάτωση C5 ολεφινών παράγει τριτ-αμυλική αλκοόλη ή 2-μεθυλβουταν-2-όλη (TAA) [19].



* C₄H₈: ισοβουτυλένιο

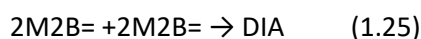
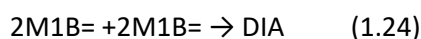
1.3.5 Αφυδάτωση αιθανόλης – παραγωγή DEE

Όταν η αιθανόλη βρίσκεται σε υψηλή συγκέντρωση, έχει την τάση να αφυδατώνεται προς την παραγωγή διαιθυλαιθέρα (DEE). Σε πειράματα παραγωγής αιθέρα μέσω αντίδρασης ολεφινών με αλκοόλες, αποδείχθηκε ότι σε υψηλές θερμοκρασίες και για υψηλές αναλογίες αλκοόλης/ολεφινών, ευνοείται η αφυδάτωση της αλκοόλης. Το συγκεκριμένο φαινόμενο είναι ανεπιθύμητο, καθώς η αύξηση της ποσότητας νερού στο σύστημα ευνοεί την παραγωγή TAA πράγμα που μειώνει την απόδοση ως προς τους επιθυμητούς αιθέρες. Συνεπώς, η αιθανόλη που εισάγεται στο σύστημα αντιδρώντων θα πρέπει να βρίσκεται σε περίσσεια ώστε να επιτυγχάνεται η επιθυμητή παραγωγή αιθέρων, αλλά ταυτόχρονα να μην υπερβαίνει κατά πολύ την απαιτούμενη ποσότητα [20].



1.3.6 Παραγωγή Διμερών

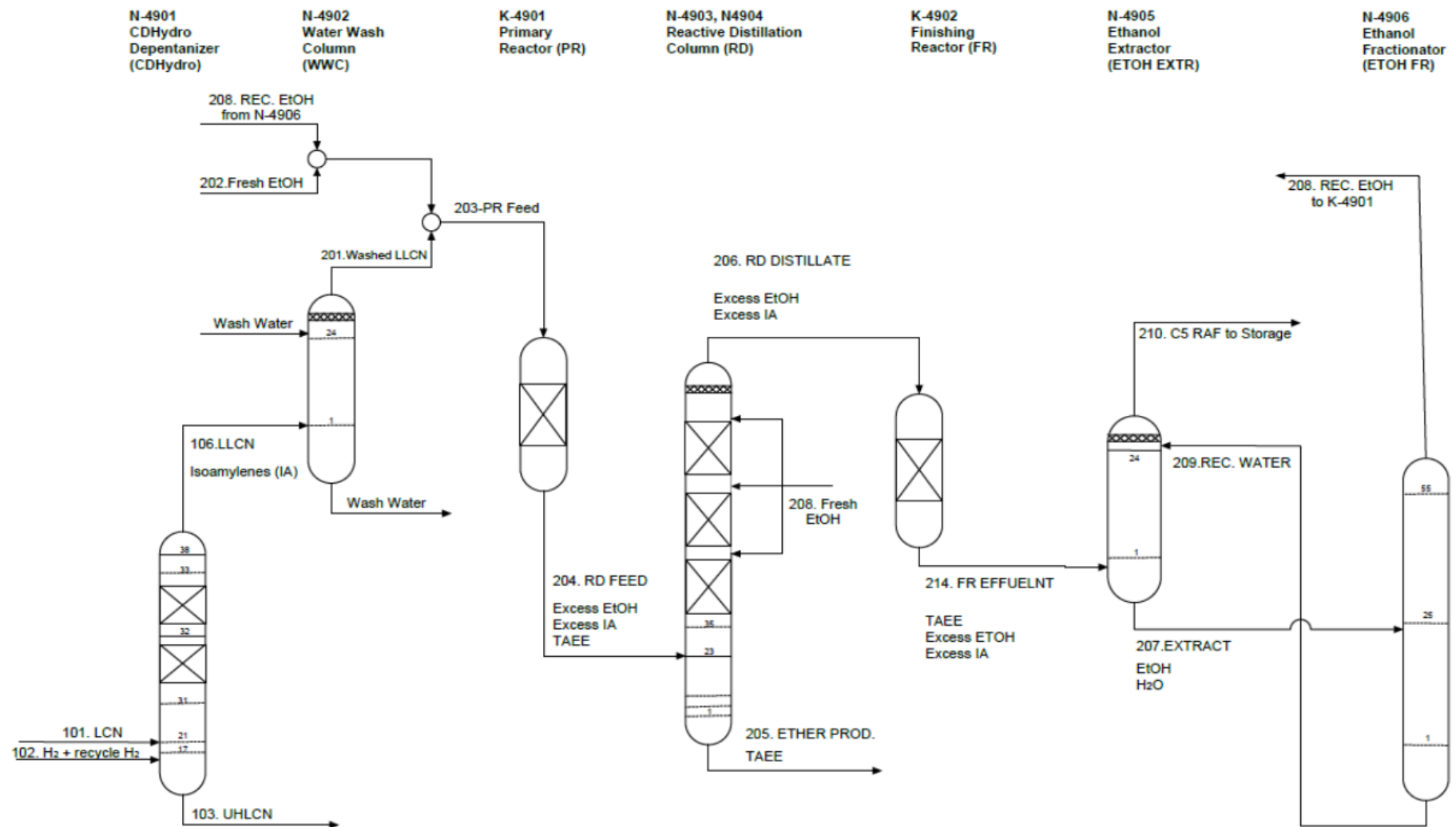
Σε μίγματα όπου η αναλογία αιθανόλης/ΙΑ είναι χαμηλή, ευνοείται ο σχηματισμός διμερών μεταξύ των ΙΑ. Οι χαμηλοί λόγοι ΕΤΟΗ/ΙΑ, σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και περιβάλλον όξινου καταλύτη Amberlyst 35 περιορίζουν την παραγωγή τετραμερών και τριμερών και ευνοούν την εκλεκτικότητα σε διμερή. Συγκεκριμένα σε T=353 K και P=19 bar η ποσότητα των τριμερών είναι μηδαμινή, και η ανίχνευση τους είναι εφικτή για μεγάλους χρόνους αντίδρασης[21]. Τα αποτελέσματα πειραματικών διερευνήσεων δείχνουν ότι τα διμερή που σχηματίζονται κατά κύριο λόγο (περιεκτικότητα >70% κ.β.) είναι τα 3,4,4,5-τετραμέθυλο-2-εξένιο, 2,3,4,4- τετραμέθυλο-1-εξένιο, 3,4,5,5-τετραμέθυλο-2-εξένιο. Τα συγκεκριμένα διμερή θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως πρόσθετα για την βελτίωση του αριθμού οκτανίου της βενζίνης[22], ωστόσο δεν ανιχνεύονται κατά την παραγωγή ΤΑΕΕ στην μονάδα U-4900 των ΕΛΠΕ, καθώς η προσθήκη αιθανόλης γίνεται σε περίσσεια, σύμφωνα με την προδιαγραφή που έχει ορίσει ο κατασκευαστής (ΕΤΟΗ/ΙΑ=1.1).



1.4 Περιγραφή Διεργασίας

Το απλοποιημένο διάγραμμα ροής της διεργασίας παραγωγής ΤΑΕΕ στη μονάδα των διυλιστηρίων Ασπροπύργου, παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.4. Η μονάδα τροφοδοτείται με ελαφριά νάφθα καταλυτικής πυρόλυσης FCC, η οποία αρχικά αποστέλλεται στον αποπεντανιωτή (N-4901). Η λειτουργία της στήλης αποπεντανίωσης αποσκοπεί στην απομάκρυνση του κλάσματος C6+ από τους C5 και ελαφρύτερους υδρογονάνθρακες, οι οποίοι παραλαμβάνονται στην κορυφή στο ρεύμα LLCN (Light-Light Cut Naphtha). Ακόμα, μέσω τροφοδοσίας της στήλης με H₂ επιτυγχάνεται η υδρογόνωση συγκεκριμένων C5 διενίων. Στη συνέχεια, το ρεύμα LLCN περνάει από τη στήλη έκπλυσης N-4902 κατ'αντιρροή με ρεύμα απιονισμένου νερού ώστε να απομακρυνθούν μεταλλικά ιόντα και αζωτούχες ενώσεις, αλλά και τα ακετονιτρίλια και προπανονιτρίλια τα οποία αποτελούν «δηλητήριο» του καταλύτη των αντιδραστήρων. Έχοντας υποστεί την παραπάνω επεξεργασία, το ρεύμα ελαφριάς νάφθας αναμιγνύεται με φρέσκια αλλά και ανακυκλωμένη αιθανόλη η οποία θα αντιδράσει με τα ισοαμυλένια προς παραγωγή του ΤΑΕΕ. Η ανακυκλωμένη αιθανόλη προέρχεται, κατά ένα μέρος, από τη στήλη κλασμάτωσης αιθανόλης/νερού και περιέχει μικρή ποσότητα νερού που οφείλεται στο σχηματισμό αζεοτρόπου μεταξύ των δύο συστατικών. Το ρεύμα που προκύπτει από την ανάμιξη (LLCN-ΕΤΟΗ) προθερμαίνεται σε εναλλάκτες θερμότητας (M4906-07) και έπειτα εισάγεται στον αρχικό αδιαβατικό αντιδραστήρα K-4901 (PR). Εκεί λαμβάνουν χώρα όλες οι εξώθερμες αντιδράσεις που περιγράφονται (1.1-1.3, 1.7-1.19, 1.21-1.25), παρουσία καταλύτη Amberlyst 35. Στο ρεύμα εξόδου του αντιδραστήρα περιέχονται: το κύριο προϊόν (ΤΑΕΕ), τα δευτερεύοντα προϊόντα (THEE, ETBE), τα παραπροϊόντα (ΤΑΑ, DEE), τα ισοαμυλένια και οι δραστικές ολεφίνες C6 που δεν αντέδρασαν και τα υπόλοιπα αδρανή συστατικά της ελαφριάς νάφθας. Το ρεύμα εξόδου (204) προθερμαίνεται εκ νέου σε εναλλάκτη και τροφοδοτείται στον 23^ο δίσκο της πρώτης στήλης RD. Η επιμέρους διεργασία απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) πραγματοποιείται στις στήλες N-4903/4. Το πρώτο μέρος της διάταξης (N-4903) αποτελείται από 35 δίσκους, ενώ το δεύτερο (N-4904) από 3 καταλυτικές κλίνες και structured packing στην κορυφή. Οι αιθέρες ΤΑΕΕ ETBE THEE, η αλκοόλη ΤΑΑ και τα βαρύτερα συστατικά τροφοδοσίας C6+ καταλήγουν στο προϊόν πυθμένα της πρώτης στήλης. Τα ελαφρύτερα συστατικά C4's, C5's και ο DEE περνούν από το ελαφρύ κλάσμα κορυφής της πρώτης στήλης στην δεύτερη, όπου τα ισοαμυλένια αντιδρούν περαιτέρω με την αιθανόλη στις καταλυτικές κλίνες. Τα επιπλέον παραγόμενα ΤΑΕΕ και ΤΑΑ παραλαμβάνονται στον πυθμένα της στήλης N-4904. Σημειώνεται ότι δεν παράγεται ουσιαστική ποσότητα THEE εντός της διάταξης απόσταξης με αντίδραση RD, καθώς οι δραστικές ολεφίνες C6 απομακρύνονται στον πυθμένα τις N-4903 και δεν έρχονται σε επαφή με τις καταλυτικές κλίνες. Ακόμα, αν και η αιθανόλη ανήκει στα ελαφριά συστατικά του μίγματος, ανιχνεύονται μικροποσοτήτες της (<1% κ.β) στον πυθμένα της RD λόγω σχηματισμού αζεοτρόπου με τον ΤΑΕΕ. Στην κορυφή της στήλης N-4904 η αιθανόλη έχει περιεκτικότητα 8-10% κ.β. και σχηματίζει αζεότροπα με τα C5's. Μέρος του ρεύματος κορυφής συμπυκνώνεται και επιστρέφει ως αναρροή στη στήλη ενώ το υπόλοιπο τροφοδοτείται στον τελικό αντιδραστήρα. Ο τελικός αδιαβατικός αντιδραστήρας K-4902 (FR) είναι όμοιος με τον πρώτο, τόσο ως προς τις κατασκευαστικές διαστάσεις όσο και ως προς φορτίο καταλύτη που διαθέτει. Στο ρεύμα εισόδου του περιέχονται μόνο τα ελαφρύτερα συστατικά της διεργασίας (C4's, C5's, ΕΤΟΗ) και συνεπώς, πραγματοποιείται ουσιαστική παραγωγή μόνο ως προς ΤΑΕΕ με μικροποσοτήτες ΤΑΑ και DEE να ανιχνεύονται στην έξοδο. Το ρεύμα εξόδου του αντιδραστήρα FR ψύχεται και στη συνέχεια τροφοδοτείται στη στήλη εκχύλισης N-4905, η οποία αποτελείται από 24 δίσκους και χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό της αιθανόλης από το τελικό προϊόν. Ως διαλύτης χρησιμοποιείται ανακυκλωμένο νερό από τη στήλη κλασμάτωσης αιθανόλης-νερού που βρίσκεται στο τέλος της διάταξης. Το προϊόν ενδιαφέροντος (ΤΑΕΕ) περιέχεται στο ρεύμα κορυφής της στήλης

εκχύλισης μαζί με το υπόλειμμα C5's, ενώ στο εκχύλισμα του πυθμένα περιέχεται η αιθανόλη και μικροποσότητες TAA. Για τον διαχωρισμό αιθανόλης και νερού, το ρεύμα πυθμένα θερμαίνεται σε εναλλάκτη θερμότητας και τροφοδοτείται στη στήλη κλασμάτωσης N-4906 (ΕΤΟΗ FR). Το νερό που απομακρύνεται, με τη βοήθεια αντλίας (J-4907) ανακυκλώνεται προς τη στήλη εκχύλισης αφού πρώτα ψυχθεί σε εναλλάκτη (M4914). Από την αιθανόλη που ανακτάται στην κορυφή, ένα μέρος (~0.2 m³/h) ανακυκλοφορεί στη στήλη και η υπόλοιπη οδηγείται σε δεξαμενή ανάκτησης με σκοπό να επαναχρησιμοποιηθεί στην διεργασία. Λόγω σχηματισμού αζεοτρόπου η αιθανόλη κορυφής έχει περιεκτικότητα σε νερό της τάξης του ~8-10% κ.β. Για τον ίδιο λόγο υπάρχει συσσώρευση αιθανόλης στο νερό ανακυκλοφορίας, το οποίο αντλείται ανά τακτά χρονικά διαστήματα και αντικαθίσταται με καθαρό.



Σχήμα 1.4: Απλοποιημένο διάγραμμα ροής της διεργασίας παραγωγής TAAE στη μονάδα U-4900 του διυλιστηρίου Ασπροπύργου [23]

1.5 Απόσταξη με Χημική Αντίδραση

Η απόσταξη με χημική αντίδραση συνιστά μια τεχνική που συνδυάζει την αντίδραση και τον διαχωρισμό ουσιών σε μια ενιαία μονάδα. Η διεξαγωγή αντίδρασης εντός αποστακτικής στήλης, συνοδεύεται από συνεχή απομάκρυνση προϊόντος, πράγμα που έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της μετατροπής λόγω μετατόπισης της ισορροπίας σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier. Επίσης, σε περιπτώσεις συστημάτων εξώθερμων αντιδράσεων, η απελευθέρωση θερμότητας εντός της στήλης, συνεπάγεται μείωση του λειτουργικού κόστους, λόγω μείωσης του θερμικού καθήκοντος του αναβραστήρα. Μερικά ακόμα από τα πλεονεκτήματα που προσφέρει η απόσταξη με αντίδραση είναι τα εξής [24]:

- Αυξημένη ταχύτητα λειτουργίας
- Μειωμένο λειτουργικό κόστος και κόστος εξοπλισμού
- Λιγότερα απόβλητα και παραπροϊόντα
- Βελτιωμένη ποιότητα προϊόντος (λόγω αυξημένης εκλεκτικότητας και αποφυγής θερμικού υποβιβασμού)

Για συστήματα αντιδράσεων στα οποία εμπλέκεται ο σχηματισμός αζεότροπων μιγμάτων, η απόσταξη με αντίδραση μπορεί να αποτελέσει ιδανική σχεδιαστική επιλογή, καθώς η μεταβολή της σύστασης λόγω αντίδρασης μπορεί να επιφέρει «σπάσιμο» του αζεότροπου. Ωστόσο, υπάρχουν περιπτώσεις όπου η μεταβολή της σύστασης (υγρής φάσης) λόγω αντίδρασης, αντισταθμίζεται πλήρως από την μερική εξάτμιση των συστατικών κατά την απόσταξη με αποτέλεσμα να το μίγμα να διατηρεί την αζεοτροπική συμπεριφορά του κατά την απόσταξη με αντίδραση. Τα μίγματα στα οποία παρατηρείται το συγκεκριμένο φαινόμενο ονομάζονται «αντιδρώντα αζεότροπα» (reactive azeotropes) και παρόλο που περιορίζουν σημαντικά την ικανότητα διαχωρισμού μιας στήλης, υπάρχουν περιπτώσεις στις οποίες επιδρούν θετικά στην διεργασία[25].

Στον σχεδιασμό διεργασιών η απόσταξη με αντίδραση συνήθίζεται να επιλέγεται για συστήματα όπου πραγματοποιούνται οι εξής αντιδράσεις: αιθεροποίηση, εστεροποίηση, μετεστεροποίηση, αλκυλίωση, συμπύκνωση αλδολών, αφυδάτωση, ακετυλίωση, ισομερισμός & ολιγομερισμός [24].

Η απόσταξη με ταυτόχρονη χημική αντίδραση εξυπηρετεί με πολλούς τρόπους τη διεργασία παραγωγής ΤΑΕΕ. Η μετατροπή των ισοαμυλενίων ($2M1B=$, $2M2B=$) σε αιθέρα ΤΑΕΕ, περιορίζεται σημαντικά στον πρώτο αντιδραστήρα λόγω της ύπαρξης βαρύτερων συστατικών, στο ρεύμα της νάφθας, τα οποία αντιδρούν επίσης με την αιθανόλη προς παραγωγή δευτερευόντων προϊόντων (ETBE, THEE) και παραπροϊόντων (TAA). Στην στήλη N4903/4 η συνεχή απομάκρυνση προϊόντος από τον πυθμένα επιφέρει μετατόπιση της ισορροπίας προσφέροντας τη δυνατότητα περαιτέρω παραγωγής αιθέρα. Ο άμεσος διαχωρισμός των προϊόντων από τα πτητικότερα συστατικά του συστήματος συμβάλει ακόμα, στην αύξηση της καθαρότητας του αιθέρα που παραλαμβάνεται κατά ένα μικρό ποσοστό αλλά και στην αποτροπή σχηματισμού αζεότροπων μεταξύ των βαρύτερων συστατικών και της αιθανόλης. Τα ισοαμυλένια και η αιθανόλη, που αποτελούν τα κύρια αντιδρώντα του συστήματος, είναι ιδιαίτερα πτητικά και παραλαμβάνονται στην κορυφή της στήλης. Από εκεί οδηγούνται σε νέο αντιδραστήρα (K-4902), απομονωμένα πλέον από τα βαρύτερα συστατικά που δεσμεύουν σημαντική ποσότητα αιθανόλης. Επιπλέον, η διεξαγωγή εξώθερμων αντιδράσεων εντός της στήλης συμβάλλει στην μείωση του καθήκοντος του αναβραστήρα, πράγμα που μεταφράζεται σε μείωση του λειτουργικού κόστους της διεργασίας. Από την άλλη είναι σημαντικό να σημειωθούν και κάποιοι περιορισμοί που τίθενται κατά την αξιοποίηση μιας αποστακτικής στήλης με αντίδραση σε διεργασίες βιομηχανικής κλίμακας όπως είναι η συγκεκριμένη. Ειδικότερα, όταν πρόκειται για ετερογενή κατάλυση, συνήθως δεν είναι εφικτή η επαρκής πραγματοποίηση των αντιδράσεων αποκλειστικά εντός της στήλης. Αυτό αποδίδεται στο ότι τα αντιδρώντα έρχονται σε επαφή με τον

καταλύτη μόνο στο πάνω section της στήλης που διαθέτει το καταλυτικό packing. Σε αυτές της περιπτώσεις η αύξηση του χρόνου παραμονής οδηγεί σε πολύ μεγάλη διαστασιολόγηση της στήλης και αύξηση της απαιτούμενης ποσότητας καταλύτη, πράγμα που καθιστά συμφέρουσα την προσθήκη αντιδραστήρων στη διεργασία για την επίτευξη επαρκούς μετατροπής. Επίσης, σημαντική προϋπόθεση λειτουργίας της στήλης απόσταξης με αντίδραση, είναι οι συνθήκες πραγματοποίησης της αντίδρασης (πίεση και θερμοκρασία) να καλύπτονται από το εύρος λειτουργίας της στήλης, πράγμα που εξαρτάται από την ισορροπία φάσεων των συστατικών προς διαχωρισμό.

Ακόμα και όταν η χρήση αποστακτικής στήλης με αντίδραση συνιστά αποτέλεσμα τέλειου σχεδιασμού σε μια διεργασία, μια στήλη RD δεν παύει να έχει υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις. Η επίταση (intensification) διεργασιών με RD έχει υπάρξει αντικείμενο πολλών ερευνών, από τις οποίες έχουν αναπτυχθεί παραδείγματα πιλοτικών «υβριδικών» αποστακτικών στηλών που συνδυάζουν την ταυτόχρονη αντίδραση με διαχωρισμό μέσω μεμβρανών ατμοποίησης (pervaporation membranes)[15, 26]. Οι Divided Wall Column (DWC) [27] και Vapor Recompression Heat Pump (VRHP) [28] αποτελούν νεότερες διαδεδομένες τεχνολογίες μείωσης της ενεργειακής κατανάλωσης αποστακτικών στηλών που έχουν εφαρμοστεί και σε RD, ενώ τα τελευταία χρόνια αναπτύσσεται ενδιαφέρον πάνω στην Reactive Extractive Distillation (RED), δηλαδή στην χρήση διαλύτη εκχύλισης κατά την απόσταξη με αντίδραση σε αζεότροπα μίγματα [29]. Εξαιρώντας τις μεμβράνες ατμοποίησης, οι τεχνικές που αναφέρθηκαν βρίσκονται ακόμα σε σχετικά πρώιμο στάδιο και δεν εφαρμόζονται σε βιομηχανική κλίμακα.

2. Θερμοδυναμική Ανάλυση

Η προσομοίωση μιας διεργασίας προϋποθέτει την χρήση ενός θερμοδυναμικού μοντέλου που είναι ικανό να περιγράψει με ακρίβεια την αλληλεπίδραση των συστατικών και την συμπεριφορά υγρής και ατμώδους φάσης των μιγμάτων που προκύπτουν. Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαθέσιμα θερμοδυναμικά μοντέλα για την μοντελοποίηση της διεργασίας υπό μελέτη.

2.1 Ισορροπία Φάσεων

Δύο φάσεις ενός μίγματος θεωρείται ότι βρίσκονται σε ισορροπία όταν οι τάσεις διαφυγής τους είναι ίσες. Δηλαδή σε μία ισορροπία φάσης ατμού-υγρού ισχύει ότι[30]:

$$f_i^v = f_i^l \quad (2.1)$$

όπου f η τάση διαφυγής

$i=1, 2, \dots, k$ τα συστατικά του μίγματος και l, v υποδεικνύουν την υγρή και την ατμώδη φάση αντίστοιχα.

Η τάση διαφυγής καθαρού συστατικού υπολογίζεται ως εξής:

$$f^{v0} = f^{l0} = f^{s0} = \varphi^s P^s(PE) \quad (2.2)$$

Ο εκθέτης s αναφέρεται στην κατάσταση κορεσμού ενώ η παράμετρος Pe (Poynting Effect) είναι η έκφραση της επίδρασης της πίεσης στην τάση διαφυγής, από το σημείο κορεσμού μέχρι την πίεση στην οποία βρίσκεται το σύστημα. Απαραίτητος για τον υπολογισμό της τάσης διαφυγής είναι ο προσδιορισμός του συντελεστή τάσης διαφυγής « φ » ο οποίος γίνεται μέσω πειραματικών δεδομένων PVT. Τα δεδομένα μπορούν να εισαχθούν απευθείας στον τύπο (2.2) ή να προσαρμοστούν σε μια ΚΕ για τον υπολογισμό τιμών ενθαλπίας και εντροπίας, μέσω των οποίων μπορεί υπολογιστεί ο συντελεστής διαφυγής (2.3)[30].

$$\ln \varphi = (z - 1) - \ln z - \frac{1}{RT} \int_{\infty}^V (P - \frac{RT}{V}) dV \quad (2.3)$$

$$RT \ln \varphi = G - G^0 = (H - H^0) - T(S - S^0) \quad (2.4)$$

Λόγω ισχυρών διαμοριακών δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ των πολικών μορίων σε ένα μίγμα, η συμπεριφορά ενός συστατικού αποκλίνει σημαντικά από την ιδανική, με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η περιγραφή της μέσω μιας απλής ΚΕ. Η δυσκολία πρόβλεψης της μη ιδανικής συμπεριφοράς είναι εντονότερη για την υγρή φάση του μίγματος, λόγω ύπαρξης ισχυρότερων αλληλεπιδράσεων. Η τάση διαφυγής ενός συστατικού i στην υγρή φάση ενός μίγματος, υπολογίζεται ακριβέστερα συναρτήσει μιας τιμής σε κάποια κατάσταση αναφοράς που ονομάζεται τάση διαφυγής πρότυπης κατάστασης (f_i^0):

$$f_i = x_i \gamma_i f_i^0 \quad (2.5)$$

όπου x_i το γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού i στην συγκεκριμένη φάση και γ_i ο συντελεστής ενεργότητας.

Για συστήματα τα οποία χαρακτηρίζονται έντονα ως μη ιδανικά, είναι σημαντικό να χρησιμοποιείται ένα μοντέλο συντελεστή ενεργότητας προκειμένου η τάσεις διαφυγής των φάσεων σε ισορροπία να περιγράφονται ικανοποιητικά[30].

$$f_i^l = f_i^v \leftrightarrow x_i \gamma_i \varphi^s P^s(PE) = y_i \varphi^v P \quad (2.5)$$

2.2 Μοντέλα Συντελεστή Ενεργότητας Τοπικής Σύστασης

Το 1964 ο Wilson πρότεινε ότι για σε ένα δυαδικό διάλυμα, σε μοριακό επίπεδο υπάρχουν δύο είδη ομάδων. Η μία σχηματίζεται από μόρια που περιβάλλουν ένα μόριο του συστατικού 1 και η άλλη από μόρια που περιβάλλουν ένα μόριο του συστατικού 2. Λόγω των διαφορών στις δυνάμεις μεταξύ όμοιων και ανόμοιων μορίων, οι παράμετροι της δυναμικής ενέργειας λ_{11} , λ_{22} και $\lambda_{12}=\lambda_{21}$ είναι διαφορετικές, οπότε οδηγούν σε τοπικές συστάσεις που δεν είναι όμοιες με την ολική σύσταση. Έτσι τα «τοπικά» γραμμομοριακά κλάσματα x_{ij} , όπου το i να αντιπροσωπεύει το μόριο που βρίσκεται στο κέντρο και περιβάλλεται από μόρια του j , διαφέρουν από τα ολικά γραμμομοριακά κλάσματα [30].

Τα μοντέλα τοπικής σύστασης περιγράφουν ΙΦΑΥ χρησιμοποιώντας μόνο δυαδικές παραμέτρους αλληλεπίδρασης. Υπάρχουν και τα μοντέλα συντελεστή ενεργότητας τύπου Wohl τα οποία απαιτούν εισαγωγή τουλάχιστον τριαδικών παραμέτρων. Γενικά, μεταξύ των μοντέλων τοπικής σύστασης δυαδικών παραμέτρων, τα UNIQUAC και NRTL βρίσκουν ευρεία εφαρμογή και δίνουν ικανοποιητικά αποτελέσματα και για τριαδική ισορροπία, ενώ το αντίστοιχο δεν συμβαίνει με τα μοντέλα τύπου Wohl [30].

2.2.1 Το μοντέλο NRTL

Οι Renon και Prausnitz (1968-1969) τροποποίησαν την εξίσωση του Wilson για τα τοπικά γραμμομοριακά κλάσματα εισάγοντας μια παράμετρο α για την περιγραφή της μη τυχαίας κατανομής στα υγρά διαλύματα [30]:

$$\frac{x_{ij}}{x_{ii}} = \frac{x_j}{x_i} \exp\left(\frac{-\alpha_{ij}(g_{ij}-g_{ii})}{RT}\right) \quad (2.2.1)$$

Όπου g_{ij} το υπόλοιπο της ελεύθερης ενέργειας Gibbs και $\alpha_{ij}=\alpha_{ji}$ η παράμετρος μη τυχαίας κατανομής.

Συνδυάζοντας την παραπάνω έκφραση με την θεωρία του δύο υγρών του Scott (1956), αναπτύχθηκε το μοντέλο Non-Random Two Liquid (NRTL) μέσω του οποίου υπολογίζεται ο συντελεστής ενεργότητας γ για συστατικό i ενός πολυσυστατικού μίγματος.

$$\ln \gamma_i = \sum \frac{x_j \tau_{ij} G_{ji}}{\sum x_k G_{ki}} + \sum \frac{x_j G_{ij}}{x_k G_{kj}} \tau_{ij} - \sum \frac{x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum x_k G_{kj}} \quad (2.2.2)$$

$$\text{Όπου: } \tau_{ij}=(g_{ij}-g_{ji})/RT=\Delta g_{ij}/RT, G_{ij}=\exp(-\alpha_{ij}\tau_{ij}) \quad (2.2.2.a)$$

Το μοντέλο NRTL εφαρμόζεται τόσο σε αναμίξιμα όσο και σε μη αναμίξιμα συστήματα. Επίσης, οι δυαδικές παράμετροι αλληλεπίδρασης που χρησιμοποιούνται συνήθως προκύπτουν από προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα ισορροπίας φάσεων.

2.2.2 Η μέθοδος συνεισφοράς ομάδων UNIFAC

Σε περιπτώσεις που δεν διατίθενται παράμετροι αλληλεπίδρασης δυαδικού μίγματος για ένα μοντέλο συντελεστή ενεργότητας και ούτε υπάρχουν τα απαραίτητα δεδομένα ισορροπίας φάσεων για τον υπολογισμό τους, χρησιμοποιείται η μέθοδος συνεισφοράς ομάδων (group contribution) για την εκτίμησή τους. Η βασική παραδοχή είναι ότι οι ιδιότητες ενός ρευστού μπορούν να προσεγγιστούν από το άθροισμα των συνεισφορών των χαρακτηριστικών ομάδων των μορίων του.

Η μέθοδος UNIFAC χρησιμοποιεί την ίδια έκφραση του συντελεστή ενεργότητας με το μοντέλο UNIQUAC [30], η οποία ορίζεται από τη σχέση (2.2.3):

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (2.2.3)$$

Το γ_i^C είναι το συνδυαστικό (combinational) τμήμα που αποτυπώνει τις διαφορές στο σχήμα και στο μέγεθος των μορίων, ενώ γ_i^R είναι το υπολειμματικό (residual) τμήμα, που αποτυπώνει τις διαφορές της ενέργειας αλληλεπίδρασης μεταξύ των μορίων του μίγματος και στην UNIFAC υπολογίζονται σύμφωνα με τις σχέσεις (2.2.4) και (2.2.5) αντίστοιχα:

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum x_j l_j \quad (2.2.4)$$

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^i [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i] \quad (2.2.5)$$

Όπου Φ_i, θ_i τα κλάσματα όγκου και επιφάνειας αντίστοιχα:

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum r_j x_j} \quad (2.2.6)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum q_j x_j} \quad (2.2.7)$$

$$l_j = \frac{z}{2} (r_j - q_j) - (r_j - 1) \quad (2.2.8)$$

z ο αριθμός σύνταξης (z=10)

u_{ij} : ενεργειακές παράμετροι

q και r: παράμετροι επιφάνειας και μεγέθους που υπολογίζονται βάσει της μεθόδου Bondi.

Σχετικά με την εξίσωση (2.2.5) Γ_k ο εναπομένων συντελεστής ενεργότητας της ομάδας k και $\Gamma_k^{(i)}$ ο εναπομένων συντελεστής ενεργότητας της ομάδα k σε ένα διάλυμα αναφοράς που περιέχει μόνο μόρια του συστατικού i. Ο ρόλος του συντελεστή $\ln \Gamma_k^{(i)}$ στην εξίσωση είναι η κανονικοποίηση του συντελεστή ενεργότητας έτσι ώστε να ισούται με τη μονάδα όταν $x_i=1$.

$$\ln \Gamma_k = Q_k [1 - \ln(\sum \theta_m \Psi_{mk}) + q_j - \sum \frac{\theta_m \Psi_{jm}}{\sum \theta_n \Psi_{nm}}] \quad (2.2.9)$$

Ο όρος $\ln \Gamma_k^{(i)}$ υπολογίζεται επίσης από την σχέση (2.2.9). Το κλάσμα επιφάνειας της ομάδας m υπολογίζεται αντίστοιχα με την εξίσωση (2.2.7).

$$\theta_m = \frac{Q_m x_m}{\sum Q_n x_n} \quad (2.2.10)$$

Όπου x_m το γραμμομοριακό κλάσμα της ομάδας m στο μίγμα. Η παράμετρος αλληλεπίδρασης μεταξύ των ομάδων m, n Ψ_{mn} δίνεται από την σχέση (2.2.11):

$$\Psi_{mn} = \exp \frac{-(u_{mn} - u_{nm})}{RT} = \exp \frac{-a_{mn}}{RT} \quad (2.2.11)$$

Όπου U_{mn} είναι το μέτρο της ενέργειας αλληλεπίδρασης μεταξύ των ομάδων m και n. Η εκτίμηση των τιμών των παραμέτρων αλληλεπίδρασης γίνεται μέσω ανάλυσης παλινδρόμησης δεδομένων ισορροπίας ατμού-υγρού και υγρού-υγρού.

Δεδομένου ότι η μέθοδος UNIFAC εκτιμά τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις λαμβάνοντας υπόψη μόνο το είδος των ομάδων (μέγεθος και σχήμα) και όχι την κατανομή τους στο μόριο, δεν είναι ικανή να αποτυπώσει τις διαφορές μεταξύ ισομερών ενώσεων. Επίσης, σε αντίθεση με μοντέλα που προσαρμόζονται σε πειραματικά δεδομένα, η μέθοδος συνεισφοράς ομάδων δεν προσφέρει υψηλή ακρίβεια στους υπολογισμούς ισορροπίας φάσεων. Συνεπώς η UNIFAC δεν ενδείκνυται για την πρόβλεψη της συμπεριφοράς σύνθετων πολυσυστατικών μιγμάτων ή συστημάτων που σχηματίζουν αζεότροπα μίγματα. Ωστόσο, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μοντέλο πρόρρησης σε περιπτώσεις που δεν υπάρχουν διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα, δίνοντας ακριβή αποτελέσματα για μη πολύπλοκα μίγματα.

2.3 Κυβικές Καταστατικές Εξισώσεις

Οι καταστατικές εξισώσεις (ΚΕ) αποτελούν αναλυτικές εκφράσεις συσχέτισης της πίεσης, του όγκου και της θερμοκρασίας ομογενών συστημάτων σε κατάσταση ισορροπίας. Μια ΚΕ χρησιμοποιείται για την πλήρη περιγραφή της κατάστασης ενός συστήματος σε αέρια, υγρή ή στερεά μορφή, είτε πρόκειται για καθαρή ουσία ή για μίγμα πολλών συστατικών. Οι κυβικές καταστατικές εξισώσεις αποτελούν τα βασικότερα εργαλεία της θερμοδυναμικής για τον υπολογισμό ισορροπίας φάσεων μη πολικών ή ελαφρώς πολικών συστημάτων. Οι Soave-Redlich-Kwong (SRK) και Peng Robinson (PR) αποτελούν τις πλέον ευρέως χρησιμοποιούμενες κυβικές ΚΕ. Χαρακτηριστικό των κυβικών ΚΕ είναι έκφραση της επίδρασης των ελκτικών και απωστικών διαμοριακών δυνάμεων, οι οποίες παίζουν σημαντικό ρόλο στον προσδιορισμό της ογκομετρικής συμπεριφοράς του ρευστού [30]. Οι απωστικές δυνάμεις συμβάλλουν στην αύξηση της πίεσης, ενώ οι ελκτικές στην μείωσή της. Έτσι, η πίεση εκφράζεται μέσω ενός απωστικού (P_R) και ενός ελκτικού όρου (P_A):

$$P = P_R + P_A \quad (2.3.1)$$

2.3.1 Η εξίσωση Soave Redlich Kwong

Η ανάπτυξη της κυβικής καταστατικής εξίσωσης SRK κατέστησε δυνατή την ακριβή πρόβλεψη της τάσης ατμών και του όγκου κορεσμένου υγρού μη πολικών και ελαφρώς πολικών ουσιών. Συγκεκριμένα, στην μαθηματική έκφραση της εξίσωσης, η παράμετρος α του ελκτικού όρου ορίζεται ως συνάρτηση της ανηγμένης θερμοκρασίας T_r και του ακεντρικού παράγοντα ω [30]:

$$\alpha = \alpha_c [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (2.3.2)$$

$$m = d_0 + d_1\omega + d_2\omega^2 \quad (2.3.3)$$

$$\alpha_c = a_0 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad (2.3.4)$$

$$b = b_0 \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.3.5)$$

* α_c η τιμή του α υπολογισμένη στο κρίσιμο σημείο

Η εξίσωση SRK έχει την εξής μορφή:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)} \quad (2.3.6)$$

Όπου $\alpha_0=0.42748$, $b_0=0.08664$, $d_0=0.48508$, $d_1=1.55171$, $d_2=-0.15613$ [31]

2.3.2 Η εξίσωση Peng Robinson

Η τροποποίηση της SRK πάνω στην παράμετρο a (εξισώσεις 2.3.2-2.3.5) αφορά και την εξίσωση PR [30], η οποία έχει την εξής μορφή:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (2.3.7)$$

Όπου $\alpha_0 = 0.45724$, $b_0 = 0.07780$, $d_0 = 0.37464$, $d_1 = 1.54226$, $d_2 = -0.26992$ [31]

3. Θερμοδυναμική Μοντελοποίηση

3.1 Εισαγωγή Συστατικών

Το σύνολο των ουσιών που συμμετέχουν στην διεργασία αποτελείται από τα συστατικά ενός τυπικού ρεύματος τροφοδοσίας ελαφριάς νάφθας διυλιστηρίου και τα προϊόντα των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται. Όλα τα συστατικά εισάγονται στην προσομοίωση απευθείας από τη βάση δεδομένων του Petro-SIM 6.2.

Πίνακας 3.1: Συστατικά συστήματος

Συστατικό	Μοριακός τύπος	Συμβολισμός	CAS number	Ονομασία στο Petro-SIM 6.2
Μεθάνιο	CH ₄	C1	74-82-8	Methane
Αιθάνιο	C ₂ H ₆	C2	74-84-0	Ethane
Προπάνιο	C ₃ H ₈	C3	74-98-6	Propane
Βουτα-1,2-διένιο	C ₄ H ₆	12C4==	590-19-2	12-Butadiene
Βουτα-1,3-διένιο	C ₄ H ₆	13C4==	106-19-2	13-Butadiene
(Z) Βουτ-2-ένιο	C ₄ H ₈	CIS2C4=	590-18-1	cis2-Butene
(E) Βουτ-2-ένιο	C ₄ H ₈	T2C4=	624-64-6	tr2-butene
Βουτ-1-ένιο	C ₄ H ₈	1C4=	106-98-9	1-Butene
2-Μεθυλπροπ-1-ένιο	C ₄ H ₈	IC4=	115-11-7	i-Butene
2-Μεθυλπροπάνιο	C ₄ H ₁₀	IC4	75-28-5	i-Butane
κ-Βουτάνιο	C ₄ H ₁₀	NC4	106-97-8	n-Butane
2-Μέθυλβουτ-1-ένιο	C ₅ H ₁₀	2M1B=	563-46-2	2M-1-butene
2-Μέθυλβουτ-2-ένιο	C ₅ H ₁₀	2M2B=	513-35-9	2M-2-butene
3-Μέθυλβουτ-1-ένιο	C ₅ H ₁₀	3M1B=	563-45-1	3M-1-butene
3-Μέθυλ-1,2-βουταδιένιο	C ₅ H ₈	3M12B==	598-25-4	3M-12-C4==
2-Μέθυλ-1,3-βουταδιένιο	C ₅ H ₈	2M1,3B==	78-79-5	2M-13-C4==
(3Z)-Πεντα-1,3-διένιο	C ₅ H ₈	C13P==	1574-41-0	1-ci3-C5==
(3E)-Πεντα-1,3-διένιο	C ₅ H ₈	T13P==	2004-70-8	1-tr3-C5==
Κυκλοπεντα-1,3-διένιο	C ₅ H ₆	CYC-C5==	542-92-7	13-CC5==
Πεντα-1,4-διένιο	C ₅ H ₈	1,4P==	13753-03-2	14Pentadiene
Πεντ-1-ένιο	C ₅ H ₁₀	1-C5=	109-67-1	1-Pentene
(Z)-Πεντ-2-ένιο	C ₅ H ₁₀	CIS-2C5=	627-20-3	cis2-Pentene
(E)-Πεντ-2-ένιο	C ₅ H ₁₀	T-2C5=	646-04-8	tr2-Pentene
2,2-Διμεθυλπροπάνιο	C ₅ H ₁₂	2,2DMC3	463-82-1	22-Mpropane
Κυκλοπεντένιο	C ₅ H ₈	CYC-C5=	142-29-0	Cyclopentene
Κυκλοπεντάνιο	C ₅ H ₁₀	CYC-C5	287-92-3	Cyclopentane
2-Μεθυλβουτάνιο	C ₅ H ₁₂	IC5	78-78-4	i-Pentane
Πεντάνιο	C ₅ H ₁₂	NC5	8031-35-4	n-Pentane
2,3-Διμεθυλβουτ-1-ένιο	C ₆ H ₁₂	2,3DM1B=	563-78-0	23M-1-butene
2,3-Διμεθυλβουτ-2-ένιο	C ₆ H ₁₂	2,3DM2B=	563-79-1	23M-2-butene
2-Μέθυλπεντ-1-ένιο	C ₆ H ₁₂	2M1P=	763-29-1	2M1C5=
2-Μέθυλπεντ-2-ένιο	C ₆ H ₁₂	2M2P=	625-27-4	2M-2-pentene
(Z)-3-Μέθυλπεντ-2-ένιο	C ₆ H ₁₂	CIS3M2P=	922-62-3	3Mci2pentene
(E)-3-Μέθυλπεντ-2-ένιο	C ₆ H ₁₂	T-3M2P=	616-12-6	3Mtr2pentene
3-Αιθυλβουτ-1-ένιο	C ₆ H ₁₂	2E1B=	760-21-4	2E1C4=
1-Μεθυλκυκλοπεντένιο	C ₆ H ₁₀	1MCYCLC5=	693-89-0	1Mcycpentene

Εξ-1-ένιο	C ₆ H ₁₂	1-C6=	592-41-6	1-Hexene
3-Μέθυλπεντ-1-ένιο	C ₆ H ₁₂	3M1P=	760-20-3	3M1C5=
3-Μεθυλκυκλοπεντένιο	C ₆ H ₁₀	3MCYCLC5=	1120-62-3	3Mcycpentene
4-Μέθυλπεντ-1-ένιο	C ₆ H ₁₂	4M1P=	691-37-2	4M-1-pentene
(E)-4-Μέθυλπεντ-2-ένιο	C ₆ H ₁₂	4M2TP=	674-76-0	4Mtr2pentene
(Z)-Εξ-2-ένιο	C ₆ H ₁₂	C2C6=	7688-21-3	cis2-hexene
(Z)-Εξ-3-ένιο	C ₆ H ₁₂	C3C6=	#####	cis3-hexene
Κυκλοεξένιο	C ₆ H ₁₀	CYCLC6=	110-83-8	CC6=
(E)-Εξ-2-ένιο	C ₆ H ₁₂	T2C6=	592-43-8	tr2-Hexene
(E)-Εξ-3-ένιο	C ₆ H ₁₂	T3C6=	592-47-2	tr3-Hexene
3,3-Διμέθυλβουτ-1-ένιο	C ₆ H ₁₂	33DM1B=	558-37-2	33M-1-butene
2,2-Διμέθυλβουτάνιο	C ₆ H ₁₄	22DMC4	75-83-2	22-Mbutane
2,3-Διμέθυλβουτάνιο	C ₆ H ₁₄	23DMC4	79-29-8	23-Mbutane
3-Μέθυλπεντάνιο	C ₆ H ₁₄	3MC5	96-14-0	3-Mpentane
Μεθυλκυκλοπεντάνιο	C ₆ H ₁₂	MCYCLC5	96-37-7	Mcyclopentan
Κυκλοεξένιο	C ₆ H ₁₂	CYCLC6	110-82-7	Cyclohexane
2-Μέθυλπεντάνιο	C ₆ H ₁₄	2MC5	107-83-5	2-Mpentane
Βενζόλιο	C ₆ H ₆	BENZENE	71-43-2	Benzene
Κ-Εξάνιο	C ₆ H ₁₄	NC6	110-54-3	n-Hexane
Επτάνιο	C ₇ H ₁₆	C7/C7+	142-82-5	n-Heptane
Αιθανόλη	C ₂ H ₆ O	ETOH	64-17-5	Ethanol
2-Αιθόξυ-2-	C ₆ H ₁₄ O	ETBE	637-92-3	ETBE
2-Αιθόξυ-2-μεθυλβουτάνιο	C ₇ H ₁₆ O	TAE	919-94-8	ETrtPeEther
2- Αιθόξυ-2-	C ₈ H ₁₈ O	THEE	203799-93-	E_n-H_Ether
Αιθοξυαιθάνιο	C ₄ H ₁₀ O	DEE	60-29-7	diE-Ether
2-Μέθυλ-2-βουτανόλη	C ₅ H ₁₂ O	TAA	75-85-4	2-M-2-C4ol
Νερό	H ₂ O	WATER	7732-18-5	H2O

Αναφορικά με τον εξυλαιθέρα THEE, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [17] ορίζονται 3 ισομερείς ενώσεις (THEE1, THEE2, THEE3). Λόγω έλλειψης διαθεσιμότητας ιδιοτήτων για τους συγκεκριμένους τριτοταγείς εξυλαιθέρες, αντί αυτών στην προσομοίωση χρησιμοποιείται ο αιθέρας THEE ο οποίος έχει όμοια δομή και ιδιότητες. Επίσης, στην προσομοίωση παραλείπεται η εισαγωγή διμερών ισοαμυλενίων (DIA). Στη βάση δεδομένων του Petro-SIM εντοπίζονται ενώσεις με ιδιότητες παραπλήσιες του 3,4,4,5-τετραμέθυλο-2-εξενίου, όπως το 2-μεθυλ-1-εννιάνιο, που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν. Ωστόσο, δεν ανιχνεύεται ποσότητα DIA σε κανένα ρεύμα της διεργασίας των ΕΛΠΕ και συνεπώς η παράληψη εισαγωγής τους δεν επηρεάζει την προσομοίωση. Σημειώνεται ότι η απουσία DIA από τα βιομηχανικά δεδομένα τροφοδοσίας, οφείλεται σε αδυναμία της αέριας χρωματογραφίας (GC) να τα διαχωρίσει από το nC5 στο δεδομένο χρόνο ανάλυσης, και δεν εγγυάται την απουσία τους από την πραγματική σύσταση τροφοδοσίας.

3.2 Τάση Ατμών Καθαρών Συστατικών

Το Petro-SIM χρησιμοποιεί την εκτεταμένη εξίσωση Antoine για την πρόβλεψη της τάσης ατμών καθαρών συστατικών:

$$\ln P_{vap} = A + \frac{B}{T+C} + D \ln T + ET^F \quad (3.2.1)$$

T: Η θερμοκρασία εκφρασμένη σε K

Δεδομένου ότι όλες οι ουσίες της προσομοίωσης εντοπίζονται στη βάση δεδομένων του Petro-SIM, οι σταθερές A, B, C, D, E και F της Antoine είναι προκαθορισμένες. Ωστόσο, για την βελτίωση της συμπεριφοράς του μοντέλου, αξιοποιούνται δεδομένα τάσης ατμών από την διπλωματική εργασία της Θεοδώρας Πότση [23]. Οι παράμετροι της Antoine που διατίθενται από τη συγκεκριμένη εργασία, αναφέρονται στην ίδια έκφραση της εξίσωσης Antoine (που χρησιμοποιείται και στο Aspen Plus) και επομένως μπορούν να εισαχθούν αυτούσιες στο μενού ιδιοτήτων καθαρών συστατικών. Σημειώνεται, ότι το Petro-SIM επιτρέπει την αλλαγή όλων των παραμέτρων Antoine ενός συστατικού, εκτός της F (εξίσωση 3.2.1). Για το λόγο αυτό η χρήση νέου σετ παραμέτρων είναι δυνατή μόνο εφόσον η αντίστοιχη παράμετρος F, του νέου σετ, έχει την ίδια τιμή με την προκαθορισμένη (συνήθως παίρνει την τιμή 2). Οι τιμές των παραμέτρων Antoine όλων των συστατικών που χρησιμοποιήθηκαν στο μοντέλο προσομοίωσης παρουσιάζονται αναλυτικά στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι.

Ουσιαστικές αστοχίες της Antoine αναμένεται να εμφανίζονται στα διαγράμματα ΙΦΑΥ δυαδικών συστημάτων (κεφάλαιο 3.4.2), ως αποκλίσεις από τα πειραματικά σημεία στα άκρα της καμπύλης, όπου υπάρχει μόνο ένα συστατικό ($x_i=0$, $x_i=1$).

3.3 Πρόρρηση Πολυσυστατικής Ισορροπίας Φάσης Ατμού-Υγρού

Για την πρόρρηση της πολυσυστατικής ΙΦΑΥ επιλέχθηκε το μοντέλο NRTL-SRK. Η επιλογή του θερμοδυναμικού μοντέλου έγινε λαμβάνοντας υπόψη τη φύση του εξεταζόμενου συστήματος και τις συνθήκες λειτουργίας της μονάδας. Ειδικότερα, το σύστημα χαρακτηρίζεται από ουσίες διαφορετικής πολικότητας (αλκοόλες, αιθέρες, αλκάνια). Το ρεύμα ελαφριάς νάφθας καταλυτικής πυρόλυσης αποτελείται από αλκάνια και ολεφίνες. Η αιθανόλη, που είναι ιδιαίτερα πολική ένωση, συνιστά κύριο συστατικό της διεργασίας, ενώ τα προϊόντα των αντιδράσεων είναι αιθέρες (TAEE, THEE, ETBE), νερό και 2-Μέθυλ-2-βουτανόλη (TAA). Η σημαντική διαφορά στην πολικότητα των εμπλεκόμενων ουσιών, αλλά και η έντονη παρουσία αιθανόλης και νερού, που έχουν την τάση να σχηματίζουν αζεότροπα μίγματα, καθιστούν το σύστημα μη ιδανικό. Όσον αφορά τις συνθήκες λειτουργίας της μονάδας παραγωγής TAEE, οι αντιδραστήρες και οι αποστακτικές στήλες λειτουργούν εντός του εύρους πιέσεων 4-7 bar. Δεδομένου λοιπόν ότι το υπό ανάλυση σύστημα έχει μη ιδανικό χαρακτήρα (λόγω παρουσίας μη πολικών μιγμάτων) και δεν χαρακτηρίζεται από ιδιαίτερα υψηλές πιέσεις, επιλέγεται γ-φ προσέγγιση με χρήση του μοντέλου τοπικής σύστασης NRTL για τη πρόβλεψη της υγρής φάσης σε συνδυασμό με την καταστατική εξίσωση SRK για την περιγραφή της ατμώδους φάσης. Επίσης, σημαντικό κριτήριο για την επιλογή του μοντέλου NRTL είναι η διαθεσιμότητα επαρκών δυαδικών παραμέτρων για τα συστατικά του συστήματος.

Η θερμοδυναμική μοντελοποίηση της συνολικής διεργασίας απαιτεί την εισαγωγή δυαδικών παραμέτρων στον προσομοιωτή. Οι δυαδικές παράμετροι αλληλεπίδρασης NRTL για τα συστατικά του συστήματος, καθώς και τα πειραματικά δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν για τον έλεγχο του μοντέλου προέρχονται από βιβλιογραφική έρευνα της Θεοδώρας Πότση [23]. Οι παράμετροι που χρησιμοποιούνται στην προσομοίωση προέρχονται κατά κύριο λόγο από τις βάσεις δεδομένων του Aspen Plus V11, αλλά σε μερικές περιπτώσεις έχουν προκύψει κατόπιν προσαρμογής. Σημειώνεται ότι λόγω διαφοράς στην μαθηματική έκφραση της εξίσωσης NRTL μεταξύ του Aspen και του Petro-

SIM, τα δυαδικά δεδομένα εισάγονται στο σύστημα κατόπιν μετατροπής. Οι δυαδικές παράμετροι NRTL που χρησιμοποιούνται για την προσομοίωση καθώς, και οι βάσεις δεδομένων από τις οποίες προέρχονται, παρουσιάζονται αναλυτικά στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ.

3.4 Αξιολόγηση Θερμοδυναμικού Μοντέλου

3.4.1 Μέθοδος αξιολόγησης

Στην διπλωματική εργασία της Θεοδώρας Πότση [23] παρουσιάζεται αναλυτική αξιολόγηση του θερμοδυναμικού μοντέλου NRTL-SRK για την περιγραφή του συγκεκριμένου συστήματος συστατικών. Ωστόσο η παρούσα προσομοίωση γίνεται σε διαφορετικό υπολογιστικό περιβάλλον, χρησιμοποιώντας δυαδικές παραμέτρους που έχουν υποστεί μετατροπή και διαφορετικές παραμέτρους Antoine για συγκεκριμένα συστατικά. Συνεπώς απαιτείται νέα αξιολόγηση της προβλεπτικής ικανότητας του μοντέλου η οποία επιτυγχάνεται μέσω σύγκρισης της πρόβλεψης IΦAY επιλεγμένων δυαδικών συστημάτων με τα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα. Συγκεκριμένα, υπολογίζονται τα απόλυτα σχετικά σφάλματα πίεσης ή θερμοκρασίας και σύστασης αέριας φάσης (γ) βάσει των εξής τύπων:

$$\text{Απόλυτο σφάλμα: } \Delta B = |B_{calc} - B_{exp}| \quad (3.4.1)$$

$$\text{Σχετικό σφάλμα: } \% \text{ARD } B = \frac{|B_{calc} - B_{exp}|}{B_{exp}} * 100 \quad (3.4.2)$$

$$\text{Μέσο σχετικό σφάλμα: } \% \text{AARD } B = \text{Average}(\% \text{ARD } B) \quad (3.4.3)$$

($B=T, P, \gamma$)

Επιπλέον, για κάθε σετ δεδομένων τα αποτελέσματα της πρόρρησης και τα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα παρουσιάζονται σε κοινό διάγραμμα VLE με σκοπό τον ευκολότερο οπτικό εντοπισμό τυχόν αποκλίσεων. Τα πειραματικά δεδομένα μεταφέρονται ως σημεία, ενώ η πρόβλεψη του μοντέλου παρουσιάζεται ως συνεχής γραμμή.

Η επιλογή δυαδικών μιγμάτων για την αξιολόγηση του μοντέλου γίνεται βάσει των εξής κριτηρίων:

1. Μίγματα συστατικών με μεγάλη περιεκτικότητα στην τροφοδοσία
2. Μίγματα συστατικά που αποτελούν αντιδρώντα ή προϊόντα αντιδράσεων
3. Μίγματα πολικών συστατικών που σχηματίζουν αζεότροπα

Τα δυαδικά μίγματα που επιλέγονται για την ανάλυση ισορροπίας φάσης ατμού-υγρού παρουσιάζονται στον πίνακα 3.2.

Πίνακας 3.2: Επιλογή δυαδικών μιγμάτων για την αξιολόγηση της πρόρρησης ΙΦΑΥ του μοντέλου

	ΕΤΟΗ	H2O	2M1B=	2M2B=	2M2P=	nC3	1-C4=	iC4=	nC4	1-C5=	iC5	nC5	CYC-C5=	CYC-C5	2M1,3B==	nC6	nC7	TAEΕ	ETBE	TAA	DEE
ΕΤΟΗ		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓		✓	✓	✓	✓		✓	✓	✓	✓		✓
H2O																			✓	✓	
2M1B=				✓														✓			
2M2B=											✓				✓						✓
2M2P=																					
nC3																					
1-C4=																					
iC4=																			✓		
nC4																					
1-C5=											✓										
iC5																					
nC5																✓					✓
CYC-C5=																✓					
CYC-C5																					
2M1,3B==																					
nC6																					✓
nC7																					✓
TAEΕ																					✓
ETBE																					
TAA																					
DEE																					

3.4.2 Αποτελέσματα ανάλυσης

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης ΙΦΑΥ παρουσιάζονται στον πίνακα 3.3. Με αστερίσκο (*) αναγράφονται τα συστήματα για τα οποία χρησιμοποιήθηκαν προσαρμοσμένες παράμετροι. Για τα περισσότερα δυαδικά μίγματα διατίθενται περισσότερα από ένα σετ πειραματικών δεδομένων και στον πίνακα αναφέρονται ενδεικτικά μερικά από τα δεδομένα που αξιοποιήθηκαν για την ανάλυση. Η απουσία τιμής σχετικού σφάλματος σύστασης αέριας φάσης σε συγκεκριμένα δυαδικά οφείλεται στην αδυναμία εύρεσης αντίστοιχων πειραματικών δεδομένων.

Πίνακας 3.3: Αποτελέσματα ανάλυσης δυαδικών δεδομένων ισορροπίας ατμού υγρού για το μοντέλο NRTL-SRK

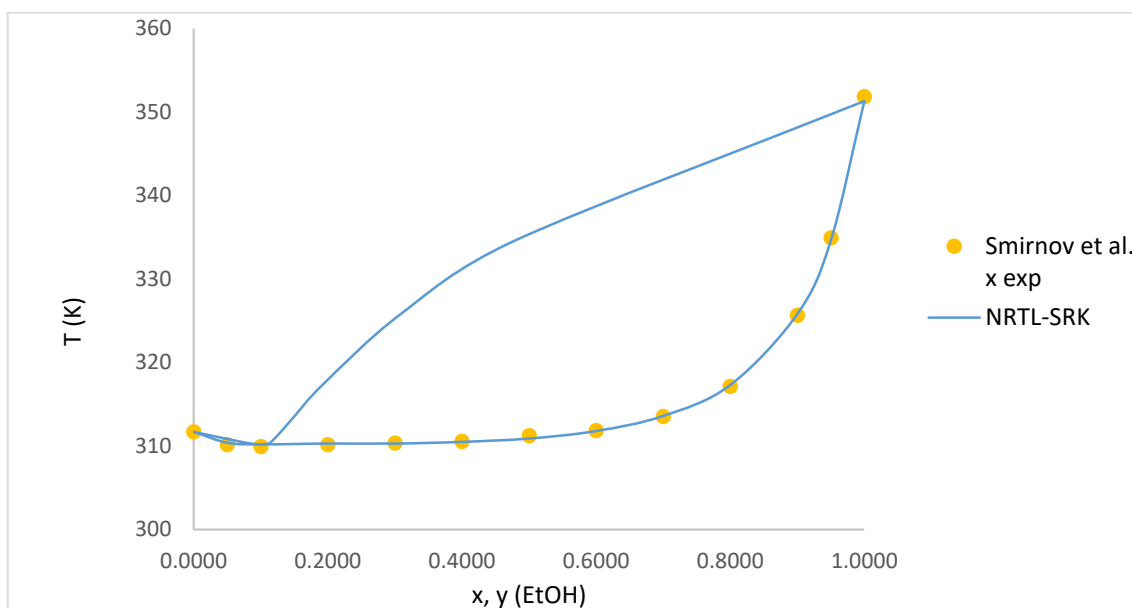
Δυαδικό Σύστημα	Πειραματικά Δεδομένα			Αποκλίσεις Μοντέλου NRTL-SRK		
	Πηγή	Εύρος T (K)	Εύρος P (bar)	ΔP ή ΔP	%AARD T ή P	100 Δγ
EtOH/Water	Dobson et al, 1925	298.14	0.0317-0.0787	ΔP: 0.00073	P: 1.18	0.78
EtOH/2M1B= *	Verazzi et al., 1998	323.47	0.3-1.967	ΔP: 0.027	P: 1.54	-
EtOH/2M2B=	Smirnov et al, 1976	311.68-351.81	1.0132	ΔT: 0.18	T: 0.057	-
EtOH/nC6 *	O'Shea et al., 1986	318.14	0.2309-0.6052	ΔP: 0.0054	P: 1.032	1.21
EtOH/2M2P=	Narasigadu et al, 2013	383.2	3.156-5.011	ΔP: 0.033	P: 0.766	1.59
EtOH/TAEE	Heine et al., 1999	362.82	0.7048-1.6504	ΔP: 0.012	P: 0.74	-
EtOH/IC5	Smirnov et al, 1976	300.94-351.81	1.0132	ΔT: 0.23	T: 0.07	-
ETBE/Water	Rarey et al, 1999	313.15	0.074-0.3811	ΔP: 0.14	P: 47.22	-
IC5/2M2B=	Ogorodnikov et al, 1960	301.01-311.58	1.0132	ΔT: 0.098	T: 0.032	-
2M2B=/2M1B= *	Dolejsek et al., 1961	303.66-310.98	0.9906	ΔT: 0.22	T: 0.07	4.46
2M1B=/TAEE	Everson et al., 2001	300.01-369.57	0.87	ΔT: 0.68	T: 0.20	1.07
EtOH/1C4=	Laakkonen et al., 2003	326.15	0.3436-6.4477	ΔP:0.080	P: 2.51	-
IC5/NC6	Kozhenkov et al., 1980	300.91-341.73	1.0133	ΔT: 0.12	T: 0.036	0.39
EtOH/ETBE	Kammerer et al, 1999	313.15	0.1796-0.3581	ΔP: 0.0014	P: 0.45	0.35
EtOH/IC4=	Fischer et al., 1996	363.63	1.6080-15.1961	ΔP: 0.098	P: 2.02	-
DEE/EtOH	Nagai et al., 2011	313.13	0.1798-1.2298	ΔP: 0.015	P: 2.11	0.81
TAA/Water *	Fischer et al, 1996	303.32	0.0305-0.0628	ΔP: 0.0019	P: 3.37	-
EtOH/NC5	Campbell et al., 1987	372.67	2.241-6.843	ΔP: 0.056	P: 1.08	0.82
EtOH/CYC-C5 *	Verazzi et al, 1998	323.43	0.29954-1.35	ΔP: 0.054	P: 4.15	-
EtOH/CYC-C5=	Verazzi et al, 1998	323.43	0.29954-1.2283	ΔP: 0.017	P: 1.49	-
TAA/TAEE	Sundberg et al, 2012	358.1	0.5274-0.688	ΔP: 0.0047	P: 0.73	0.11
TAA/2M2B=	Fuangfoo et al, 1999	303.15	0.0315-0.7505	ΔP: 0.0068	P: 1.36	0.85
IC5/1C5= *	Fischer et al, 1996	363.44	5.6314-5.8557	ΔP: 0.048	P: 0.81	-
NC5/NC6 *	Rice et al., 1995	303.7	0.2561-0.8382	ΔP: 0.025	P: 4.40	1.2
IC4=/ETBE	Leu et al., 1999	373.15	2.22-18.38	ΔP: 0.17	P: 2.16	0.64
2M1,3B==/2M2B=	Shestakova et al., 1970	307.21-311.71	1.0132	ΔT: 0.035	T: 0.011	0.077
EtOH/NC4	Machida et al., 2014	333.2	0.5-6.5	ΔP: 0.084	P: 2.34	0.95
EtOH/NC3 *	Joung et al., 2004	313.58	0.1838-13.847	ΔP: 0.718	P: 9.36	0.63
EtOH/NC7 *	Van Nessg et al., 1967	344.34-371.12	1.0132	ΔT: 0.97	T: 0.28	1.58
TAA/NC5	Semar et al., 1995	343.15	0.274-2.829	ΔP: 0.024	P: 1.22	-

TAA/NC6	Linek et al., 1975	304.82-342.45	0.2678	ΔT : 0.23	T: 0.072	0.94
TAA/NC7	Wolfova et al., 1990	348.15	0.3463-0.5682	ΔP : 0.0019	P: 0.42	0.51

Ο υπολογισμός των αποκλίσεων που παρουσιάζεται στον πίνακα 3.3 γίνεται σύμφωνα με τις εξισώσεις (3.4.1-3.4.3). Για την απόκλιση ατμώδους σύστασης, το απόλυτο σφάλμα πολλαπλασιάζεται επί εκατό (100 Δ y).

3.4.3 Ενδεικτική παρουσίαση διαγραμμάτων ΙΦΑΥ δυαδικών συστημάτων

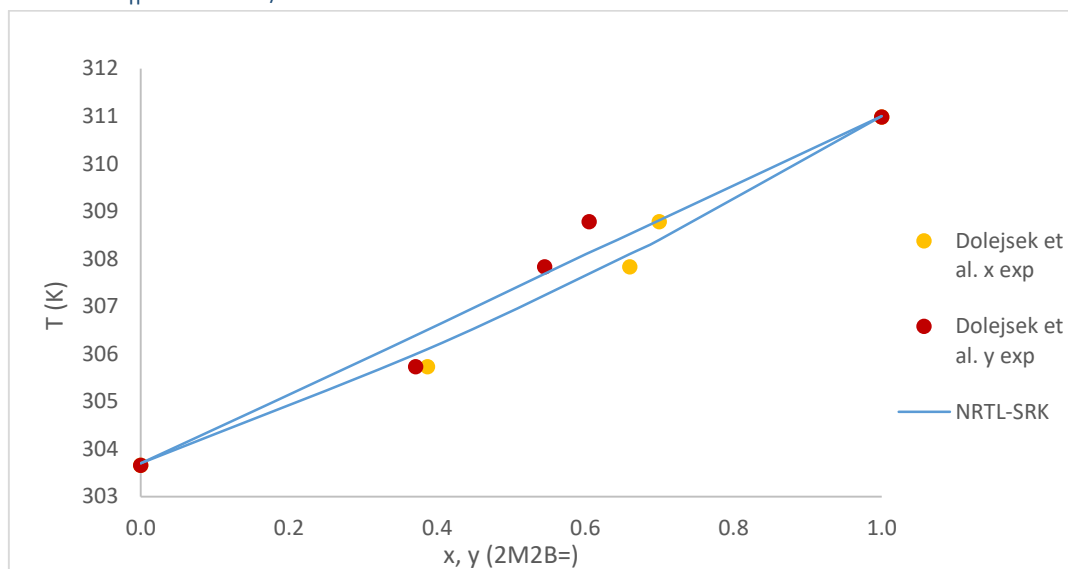
Δυαδικό σύστημα ΕΤΟΗ/2Μ2Β=



Διάγραμμα 3.1: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα ΕΤΟΗ/2Μ2Β= σε P=1.0132 bar

Για το συγκεκριμένο δυαδικό σύστημα δεν διατίθενται πειραματικά δεδομένα σύστασης αέριας φάσης ισορροπίας (y). Ωστόσο, το ιδιαίτερα χαμηλό σχετικό σφάλμα πίεσης (δεν υπερβαίνει το 0.06%) υποδεικνύει καλή πρόβλεψη του μοντέλου.

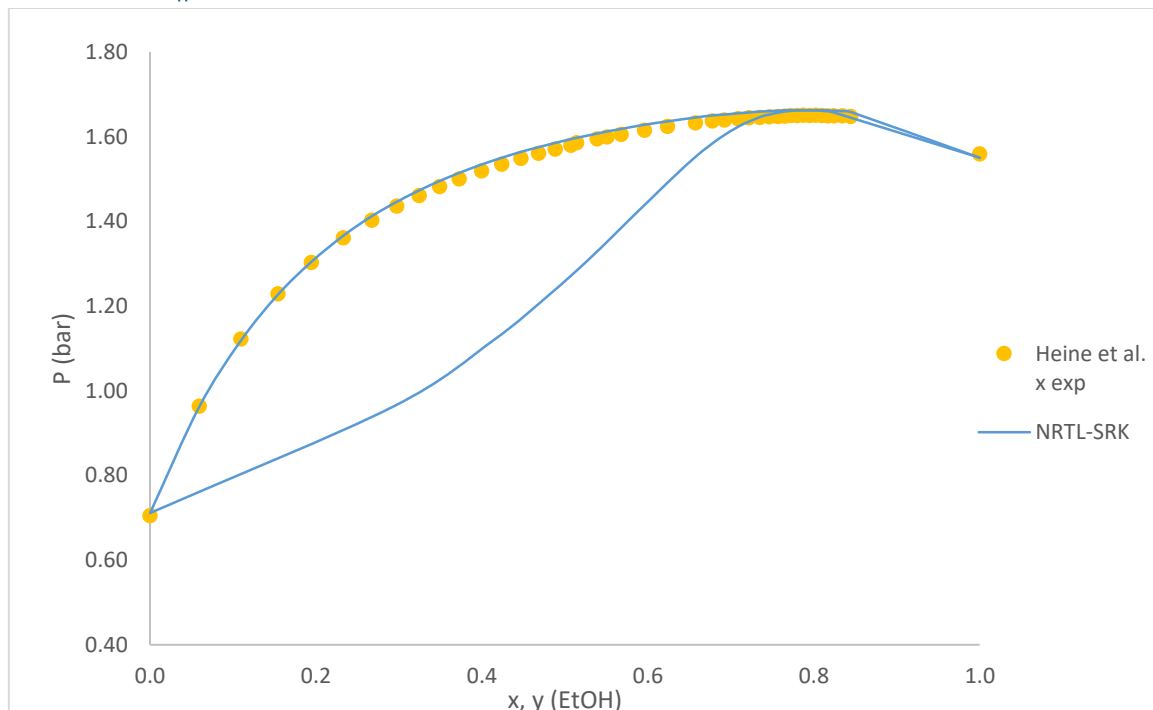
Διαδικό σύστημα 2M2B=/2M1B=



Διάγραμμα 3.2: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού υγρού για το μίγμα 2M2B=/2M1B= σε $P=0.0006$ bar

Από το διάγραμμα είναι εμφανές ότι το μοντέλο παρουσιάζει αστοχίες στην πρόβλεψη της αλληλεπίδρασης των δύο συστατικών. Στην διπλωματική εργασία τη Θεοδώρας Πότση [23] ύστερα από προσαρμογή των θερμοκρασιακά ανεξάρτητων παραμέτρων NRTL-SRK δεν παρατηρείται βελτίωση των αποτελεσμάτων και αποφασίζεται να χρησιμοποιηθούν οι υπάρχουσες παράμετροι από τη βάση δεδομένων του Aspen Plus.

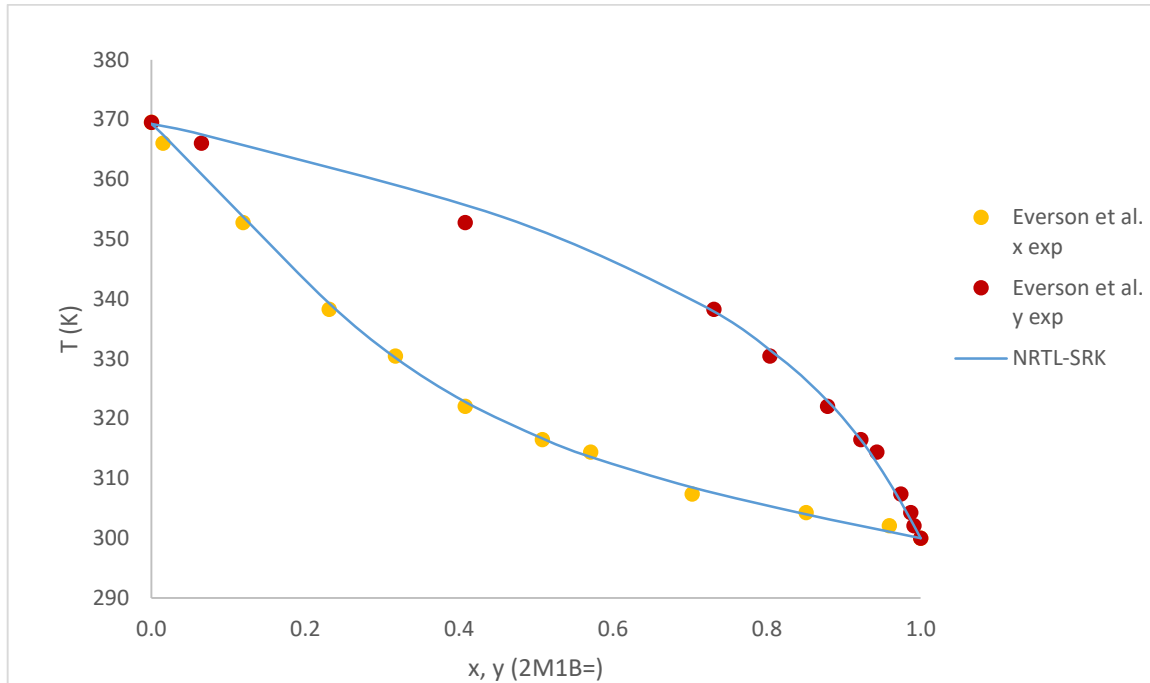
Διαδικό σύστημα ΕΤΟΗ/ΤΑΕΕ



Διάγραμμα 3.3: Διάγραμμα ισορροπίας ατμού-υγρού για το μίγμα ΕΤΟΗ/ΤΑΕΕ σε $T=362.82$ K

Οι αποκλίσεις του μοντέλου όσον αφορά το σύστημα ΕΤΟΗ/ΤΑΕΕ είναι πολύ χαμηλές και (%AARD (ΔP) = 0.74) καθιστώντας τις σχετικές παραμέτρους αλληλεπίδρασης αξιόπιστες.

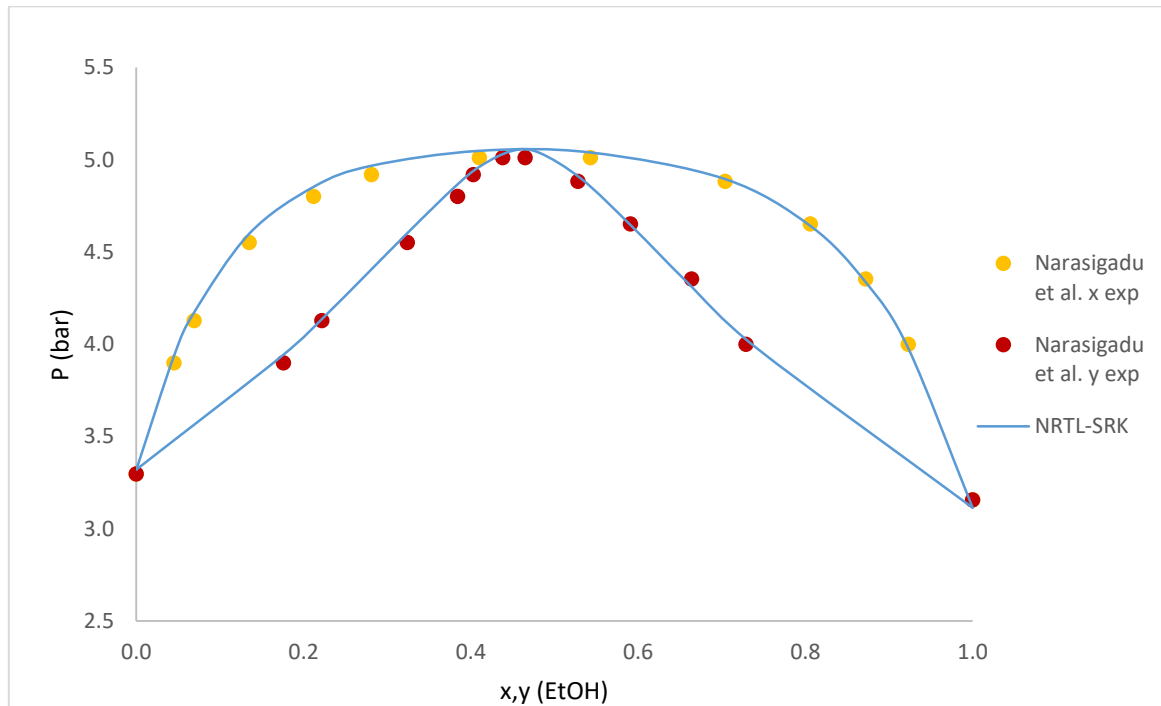
Διαδικό σύστημα 2M2B=/ΤΑΕΕ



Διάγραμμα 3.4: Διάγραμμα ισορροπίας ατμού-υγρού για το μίγμα 2M1B=/ΤΑΕΕ σε P=0.87 bar

Τα μέσα σχετικά απόλυτα σφάλματα πίεσης και θερμοκρασίας δεν υπερβαίνουν τη μονάδα για το σύστημα 2M1B=/ΤΑΕΕ και μέσω του διαγράμματος επαληθεύεται η ικανοποιητική πρόβλεψη του μοντέλου.

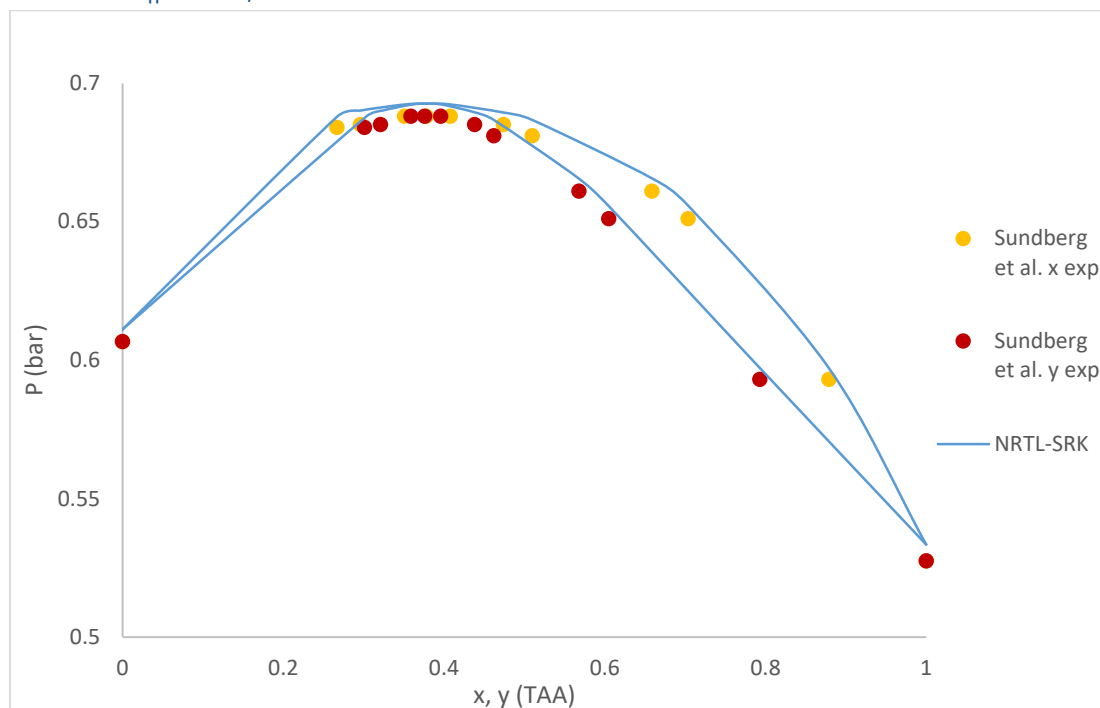
Διαδικό σύστημα ΕΤΟΗ/2Μ2Ρ=



Διάγραμμα 3.5: Διάγραμμα ισοροπίας ατμού-υγρού για το μίγμα ΕΤΟΗ/2Μ2Ρ= σε T=383.2 K

Για το σύστημα ΕΤΟΗ/2Μ2Ρ= διατίθεται μόνο το σετ πειραματικών δεδομένων που παρουσιάζεται στο σχετικό διάγραμμα. Οι αποκλίσεις που αποτυπώνονται στην πρόβλεψη πίεσης και σύστασης ατμώδους φάσης ισοροπίας είναι σχετικά μικρές (%AARD 0.77 και 1.59 αντίστοιχα) και συνεπώς η πρόβλεψη χαρακτηρίζεται ικανοποιητική.

Διαδικό σύστημα TAA/TAEE



Διάγραμμα 3.6: Διάγραμμα ισορροπίας τάσης ατμών για το μίγμα TAA/TAEE σε T=358.1K

Οι αποκλίσεις του μοντέλου όσον αφορά στην πρόβλεψη της συμπεριφοράς του συστήματος TAA/TAEE είναι αρκετά μικρές και παρατηρώντας το διάγραμμα φαίνεται ότι οφείλονται σε υπερεκτίμηση της τάσης ατμών καθαρής TAA. Όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 3.2 η επέμβαση στην πρόρρηση τάσης ατμών καθαρών συστατικών του μοντέλου δεν είναι πάντα εφικτή λόγω περιορισμού που θέτει το Petro-SIM στην εισαγωγή παραμέτρων Antoine και στην συγκεκριμένη περίπτωση δεν υπάρχει η δυνατότητα χρήσης διαφορετικών παραμέτρων. Ωστόσο τα σχετικά μέσα απόλυτα σφάλματα παραμένουν αρκετά χαμηλά (%AARD (ΔP)=0.73 100 $\Delta\gamma$ =0.11) και η προσέγγιση των πειραματικών δεδομένων κρίνεται αποδεκτή.

Όπως παρατηρείται στον πίνακα 3.3, τα αποτελέσματα της ανάλυσης δυαδικών δεδομένων ισορροπίας ατμού-υγρού υποδεικνύουν πολύ καλή ικανότητα πρόρρησης του μοντέλου καθώς ο μέσος όρος των σχετικών αποκλίσεων (T και P) ισούται με 2.9% (1.48% εάν εξαιρεθεί το σύστημα ETBE/water). Ειδικότερα, τα μέσα σχετικά απόλυτα σφάλματα που υπολογίζονται στην ισορροπία τόσο για την πίεση όσο και για τη σύσταση ατμώδους φάσης, δεν ξεπερνούν το 4.5% με αρκετά να είναι χαμηλότερα από 1%. Εξαιρεση αποτελούν τα μίγματα ETBE/Water και ETOH/nC3, ωστόσο οι ποσότητες ETBE και nC3 στο δεδομένο σύστημα είναι πολύ μικρές με αποτέλεσμα να μην επηρεάζεται η πρόρρηση της πολυσυστατικής ισορροπίας φάσεων και συνεπώς να μην απαιτείται προσαρμογή των αντίστοιχων δυαδικών παραμέτρων. Όπως αναφέρθηκε, το μοντέλο NRTL-SRK των συγκεκριμένων δυαδικών παραμέτρων, αξιολογείται εκτενώς από την Θ. Πόση η οποία αναφέρει ικανοποιητικά αποτελέσματα. Ως εκ τούτου σκοπός της παρούσας ανάλυσης δεν είναι η επαναξιολόγηση της προβλεπτικής ικανότητας του μοντέλου, αλλά η επαλήθευση εξασφάλισης αντίστοιχων αποτελεσμάτων, κατόπιν μετατροπής των παραμέτρων και εφαρμογής του NRTL-SRK στο υπολογιστικό περιβάλλον του Petro-SIM.

4. Κινητική Ανάλυση

Στην παρούσα ενότητα μελετώνται οι εκφράσεις του κινητικού μηχανισμού των χημικών αντιδράσεων και παρουσιάζονται τα κύρια χαρακτηριστικά του καταλύτη που χρησιμοποιείται στην διεργασία.

4.1 Μηχανισμοί Χημικών Αντιδράσεων

Όλες οι καταλυτικές αντιδράσεις πραγματοποιούνται στα ενεργά κέντρα (S) των καταλυτών και ακολουθούν διάφορα στάδια. Αρχικά γίνεται φυσική και στη συνέχεια χημική προσρόφηση των αντιδρώντων στα ενεργά κέντρα όπου αναπτύσσονται χημικοί δεσμοί προς τον σχηματισμό ενός ασταθούς ενδιάμεσου προϊόντος (AS). Από το σημείο αυτό, το ενδιάμεσο μετασχηματίζεται στο επιθυμητό προϊόν (P), και τελικά εκροφάται από το ενεργό κέντρο. Όσον αφορά στη κινητική των αντιδράσεων, οι μηχανισμοί που περιγράφουν τον σχηματισμό τριτοταγών αλειφατικών αιθέρων εκφράζονται σύμφωνα με τα εξής πρότυπα:

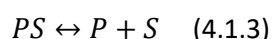
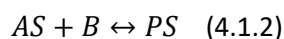
1. Μηχανισμός απλής δραστικής θέσης Eley-Rideal (ER)
2. Μηχανισμός διπλής δραστικής θέσης Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW)
3. Μοντέλο εκθετικής μορφής Powerlaw

Ο μηχανισμός απλής δραστικής θέσης ER, όπως και ο LHHW, βασίζεται στην περιγραφή των επιμέρους σταδίων αλληλεπίδρασης αντιδρώντων και καταλύτη. Αυτά τα στάδια, δηλαδή η προσρόφηση, η επιφανειακή αντίδραση και η εκρόφηση προϊόντος, εκφράζονται συναρτήσει της κάλυψης της συνολικής επιφάνειας των ενεργών κέντρων, από τα ενδιάμεσα προϊόντα (AS). Γίνονται οι εξής παραδοχές:

- Η δραστικότητα των ενεργών κέντρων δεν μεταβάλλεται με την κάλυψή τους
- Οι ροφήσεις, εκροφήσεις και επιφανειακές αντιδράσεις είναι όλες στοιχειώδεις αντιδράσεις
- Όλες αντιδράσεις βρίσκονται σε ισορροπία και η επιφανειακή αντίδραση συνιστά το βραδύ στάδιο που καθορίζει την ταχύτητα αντίδρασης.

4.1.1 Ο μηχανισμός Eley-Rideal (ER)

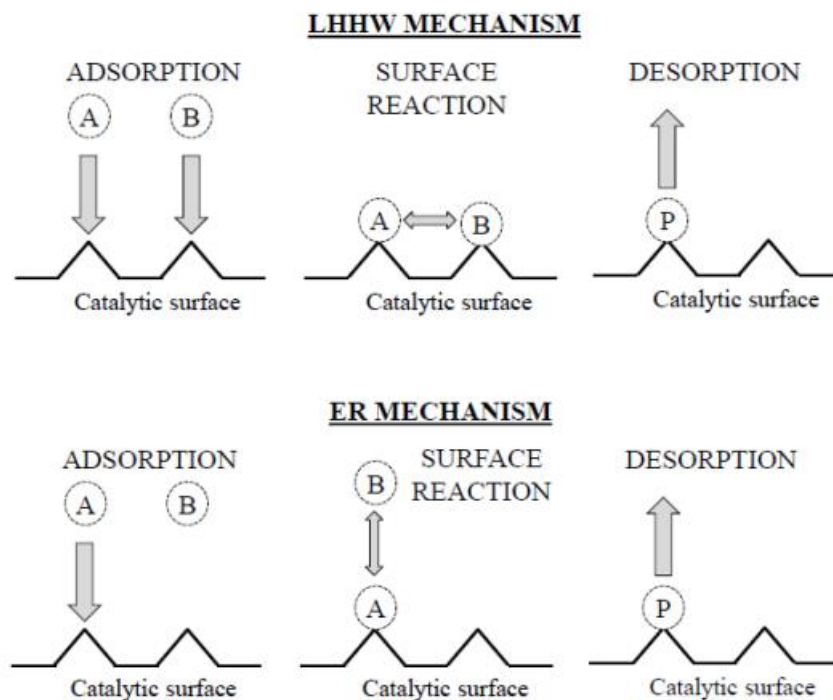
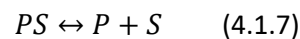
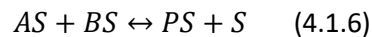
Σύμφωνα με το πρότυπο μηχανισμού Eley-Rideal, κατά τη διεξαγωγή της αντίδρασης πρώτα γίνεται χημειορόφηση ενός εκ των αντιδρώντων στα ενεργά κέντρα και έπειτα αντίδραση του χημειοροφημένου αντιδρώντος με το άλλο που βρίσκεται στην κύρια μάζα του ρευστού, προς το σχηματισμό χημειοροφημένου προϊόντος, το οποίο εκροφάται από τα ενεργά κέντρα του καταλύτη κατά το τελικό στάδιο. Η περιγραφή του μηχανισμού ER μπορεί να γίνει μέσω των παρακάτω σχέσεων:



Στις παραπάνω εξισώσεις A, B είναι τα αντιδρώντα, P το προϊόν και S τα ενεργά κέντρα.

4.1.2 Ο μηχανισμός Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW)

Ο ορισμός του μοντέλου Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson, γίνεται ακολουθώντας τις ίδιες παραδοχές που γίνονται για τον μηχανισμό ER. Η μόνη διαφορά των δύο μοντέλων είναι ότι κατά το πρότυπο LHHW όλα τα χημικά είδη προσροφώνται στα ενεργά κέντρα του καταλύτη όπου αντιδρούν μεταξύ τους ως ροφημένα ενδιάμεσα προς τον σχηματισμό του τελικού προϊόντος, που με τη σειρά του εκροφάται προς την κύρια μάζα του ρευστού. Η περιγραφή του μηχανισμού LHHW μπορεί να γίνει μέσω των παρακάτω σχέσεων:



Σχήμα 4.1: Σχηματική απεικόνιση μηχανισμών αντίδρασης LHHW και ER στην καταλυτική επιφάνεια [32]

4.1.3 Το μοντέλο Powerlaw (PL)

Σε αντίθεση με τους μηχανισμούς LHHW και ER, το απλό μοντέλο εκθετικής μορφής PL δεν προβλέπει την πραγματοποίηση φαινομένων ρόφησης στην καταλυτική επιφάνεια. Ο καταλύτης θεωρείται ότι βρίσκεται στην ίδια φάση με το αντιδρών σύστημα και αμελούνται φαινόμενα ανταγωνισμού των χημικών ειδών πάνω στα καταλυτικά κέντρα. Ως εκ τούτου δεν υπάρχουν παράγοντες ανάσχεσης στην μαθηματική του έκφραση.

4.2 Κινητική σταθερά

Η κινητική σταθερά k των αντιδράσεων εκφράζεται ως συνάρτηση της θερμοκρασίας σύμφωνα με την εξίσωση Arrhenius:

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (4.2.1)$$

Όπου A : ο προεκθετικός παράγοντας (συνήθως προσδιορίζεται εμπειρικά)

E_a : η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης [kJ/mol]

Ο προεκθετικός παράγοντας A , ονομάζεται επίσης παράγοντας συχνότητας (frequency factor) και συνήθως προσεγγίζεται ως σταθερά. Ωστόσο, σύμφωνα με τη θεωρία συγκρούσεων, ο συγκεκριμένος παράγοντας καθορίζεται από τη συχνότητα συγκρούσεων των μορίων, η οποία με τη σειρά της εξαρτάται από τη θερμοκρασία [33]. Ειδικότερα, η σχέση που περιγράφει τον προεκθετικό παράγοντα μπορεί να εξαχθεί λαμβάνοντας υπόψη τις παραμέτρους που επηρεάζουν τη συχνότητα σύγκρουσης των μορίων. Μία παράμετρος είναι ο χώρος (όγκος) στον οποίο η αντίδραση λαμβάνει χώρα. Ακολουθώντας την προσέγγιση της θεωρίας συγκρούσεων, ο προεκθετικός παράγοντας ορίζεται ως z και εκφράζεται ως εξής:

$$z = \frac{(\text{όγκος περιέκτη})(\text{πυκνότητα σωματιδίων})}{\text{χρόνος}} \quad (4.2.2)$$

Πιο συγκεκριμένα θεωρώντας την στοιχειώδη αντίδραση $A+B \rightarrow \text{Προϊόν}$ η συχνότητα σύγκρουσης των μορίων A με τα μόρια B υπολογίζεται σύμφωνα με την εξίσωση (4.2.3):

$$z_{AB} = N_A N_B d_{AB}^2 \sqrt{\frac{8k_B T}{\mu}} \quad (4.2.3)$$

Όπου $d_{AB} = \frac{\text{διάμετρος μορίου } A + \text{διάμετρος μορίου } B}{2}$

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

k_B : σταθερά Boltzmann

Μία παράμετρος που συχνά δεν λαμβάνεται υπόψη κατά την εκτίμηση της συχνότητας συγκρούσεων είναι ο στερεοχημικός παράγοντας (steric effect) των μορίων. Η πραγματοποίηση αντίδρασης προϋποθέτει το σωστό προσανατολισμό των μορίων κατά τη σύγκρουση και συνεπώς δεν προκύπτει προϊόν από κάθε σύγκρουση [33]. Ο συνυπολογισμός αυτού του στερεοχημικού παράγοντα γίνεται εισάγοντας τη μεταβλητή P , η οποία εκφράζει την πιθανότητα σύγκρουσης δύο μορίων με τον κατάλληλο προσανατολισμό ($0 < P < 1$).

Λαμβάνοντας λοιπόν υπόψη όλες τις παραμέτρους που επηρεάζουν τον προεκθετικό παράγοντα A , η έκφραση Arrhenius της κινητικής σταθεράς θα μπορούσε να πάρει την εξής μορφή:

$$k = P z_{AB} e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (4.2.4)$$

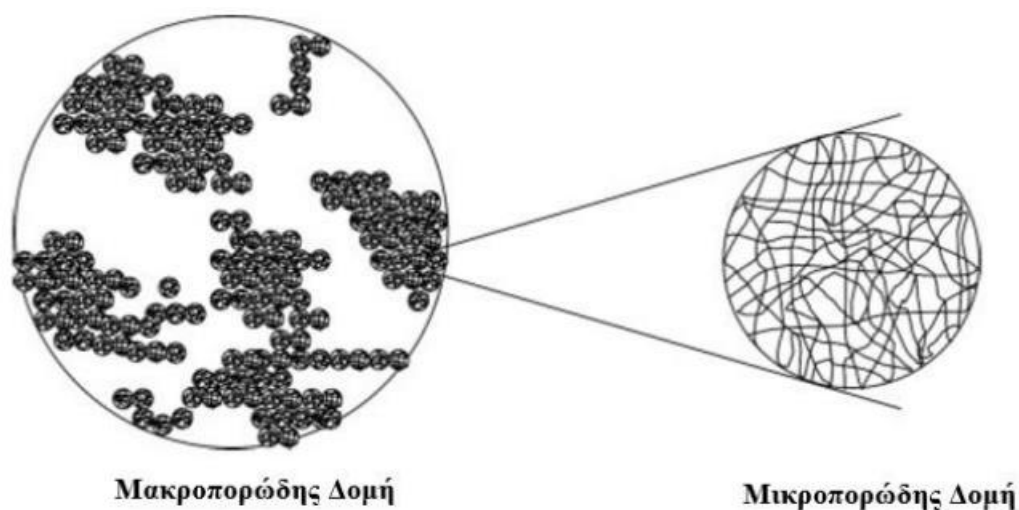
4.3 Καταλύτης

4.3.1 Δομή και χαρακτηριστικά

Οι αντιδράσεις αιθεροποίησης ισοολεφινών απαιτούν όξινο μέσο για την πραγματοποίησή τους. Οι καταλύτες όξινης ρητίνης ιοντοεναλλαγής (κατιόντων) είναι αδιάλυτοι σε νερό και οργανικούς διαλύτες και προτιμώνται έναντι των υγρών οξέων στην παραγωγή των οξυγονούχων λόγω των εξής χαρακτηριστικών τους:

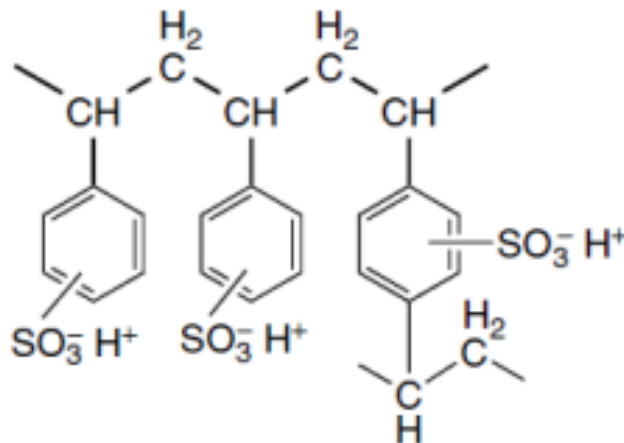
- Υψηλή τοπική συγκέντρωση κατιόντων υδρογόνου H^+
- Δυνατότητα εφαρμογής σε συνεχείς διεργασίες
- Αντίσταση στη διάβρωση
- Ευκολία διαχωρισμού από το αντιδρόν σύστημα λόγω ετερογένειας

Όσον αφορά στη δομή του καταλύτη, οι ρητίνες που χρησιμοποιούνται περιέχουν σουλφονικές ομάδες που έχουν προσδεθεί σε οργανικά πολυμερή. Η συνολική ποσότητα του πολυμερούς είναι αυτή που καθορίζει τα δομικά χαρακτηριστικά του καταλύτη, όπως η ακαμψία, η ειδική επιφάνεια και η κατανομή μεγέθους των πόρων. Για παράδειγμα οι καταλύτες συμπολυμερούς διβυνιλοβενζενίου (DVB) με περιεκτικότητα $DBV < 8\%$ κ.β. χαρακτηρίζονται ως ζελατινώδους δομής και λειτουργούν μόνο υπό την παρουσία ισχυρά πολικών ενώσεων που προκαλούν διόγκωση του, ενώ καταλύτες $DBV > 12\%$ κ.β. έχουν μακροπορώδη δομή με μικροπορώδη ζελατινώδη φάση. Για την αιθεροποίηση ισοολεφινών χρησιμοποιούνται καταλύτες μακροπορώδους δομής [17, 20, 34, 35].



Σχήμα 4.2: Μακροπορώδης και μικροπορώδης δομή ρητίνης ιοντοεναλλαγής [5]

Στα ενεργά κέντρα των μικροπόρων και των μακροπόρων εντοπίζονται οι όξινες σουλφονικές ομάδες οι οποίες συνδέονται με ένα δίκτυο δεσμών υδρογόνου. Πολικές ενώσεις, όπως είναι οι αλκοόλες, διασπών το δίκτυο και προκαλούν απόσπαση πρωτονίου των όξινων ομάδων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της δραστηριότητας των σουλφονικών ομάδων που οφείλεται στη μείωση των διαθέσιμων πρωτονίων για τη διεξαγωγή της ιοντοεναλλαγής. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [36] η χωρητικότητα πρωτονίων ($equiv\ H^+/g_{dry\ catalyst}$) είναι μια από τις σημαντικότερες παραμέτρους ενεργότητας του καταλύτη.



Σχήμα 4.3: Χημική δομή όξινης ρητίνης ιοντοεναλλαγής [5]

Οι κύριοι προμηθευτές όξινων ρητινών που χρησιμοποιούνται για αντιδράσεις αιθεροποίησης είναι είναι οι Sybron Chemicals (Lewatit® resins), Dow Chemical (Dowex™ resins), Purolite (Purolite® resins) και Rohm and Haas (Amberlyst™ resins). Ο καταλύτης που χρησιμοποιείται στη μονάδα παραγωγής ΤΑΕΕ των ΕΛΠΕ είναι ο Amberlyst™ 35.

4.3.2 Απενεργοποίηση καταλύτη

Η απενεργοποίηση του καταλύτη συνιστά ένα από τα κυριότερα προβλήματα των καταλυτικών διεργασιών. Η μείωση της ενεργότητας ενός καταλύτη μπορεί να οφείλεται σε πολλούς διαφορετικούς παράγοντες και μπορεί να είναι μόνιμη ή παροδική.

Ειδικότερα, βασικές ενώσεις που ενδέχεται να υπάρχουν ως προσμίξεις στην τροφοδοσία της διεργασίας, αποτελούν δηλητήριο για τον καταλύτη. Τα βασικά ιόντα προσδένονται έντονα στα όξινα ενεργά κέντρα δεσμεύοντας τα διαθέσιμα πρωτόνια ιοντοεναλλαγής H^+ και προκαλώντας με αυτό τον τρόπο «συρρίκνωση» του καταλύτη. Αντίστοιχη επίδραση στα όξινα ενεργά κέντρα του καταλύτη έχουν και τα μεταλλικά ιόντα, (πχ Fe^{2+}/Fe^{3+}) τα οποία αντικαθιστούν τα H^+ προκαλώντας μόνιμη απενεργοποίηση. Επίσης, ενώσεις αζώτου όπως τα νιτρίλια, αντιδρούν με τις όξινες σουλφονικές ομάδες δημιουργώντας αμίδια τα οποία έχουν συνδεθεί με την απενεργοποίηση καταλυτικών ρητινών[37]. Για αυτό το λόγο το διυλιστήριο διαθέτει τη στήλη έκπλυσης με νερό για απομάκρυνση των ακετονιτριλίων, προπανονιτριλίων και μεταλλικών ιόντων που περιέχονται στην τροφοδοσία. Ακόμα, σε συστήματα αντιδράσεων αιθεροποίησης συνηθίζεται να εντοπίζονται διένια τα οποία αντιδρούν, σχηματίζοντας κolloειδή που φράζουν τους πόρους του καταλύτη και δυσκολεύουν την προσρόφηση των αντιδρώντων στα ενεργά κέντρα. Η παρουσία μικρής ποσότητας διενίων στο ρεύμα τροφοδοσίας ελαφριάς νάφθας της μονάδας παραγωγής ΤΑΕΕ, είναι αναπόφευκτη και συνεπώς τα τελευταία αποτελούν μόνιμο παράγοντα φθοράς του καταλύτη.

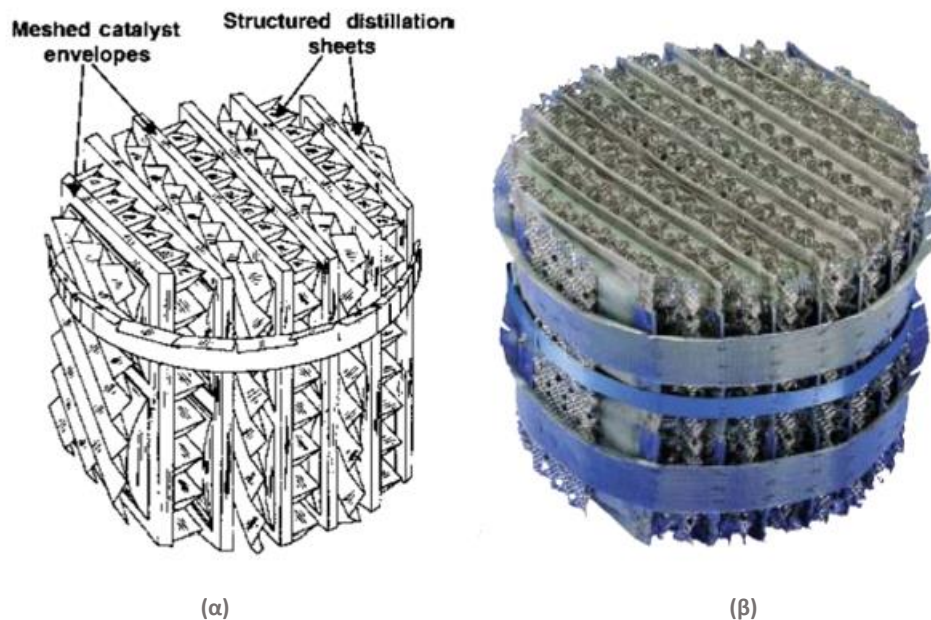
Μία ακόμα ουσία που αποτελεί δηλητήριο για τον καταλύτη και αφορά έντονα την διεργασία παραγωγής ΤΑΕΕ, είναι το νερό. Περίσσεια νερού στο αντιδρόν σύστημα μπορεί να προκαλέσει μείωση της ενεργότητας του καταλύτη, καθώς το ίδιο προσδένεται ισχυρότερα στα ενεργά κέντρα συγκριτικά με τις λιγότερο πολικές αλκοόλες. Το νερό αντιδρά με το ισοαμυλένιο 2M2B= προς παραγωγή 2-μέθυλο-2-βουτανόλη (ΤΑΑ) που αποτελεί μία επίσης ιδιαίτερα πολική ένωση. Έτσι, το νερό αλλά και η αλκοόλη ΤΑΑ που προέκυψε από αυτό δεσμεύουν τα ενεργά κέντρα, μειώνοντας σημαντικά την ενεργότητα του καταλύτη. Σε εργαστηριακή κλίμακα μια μέθοδος που χρησιμοποιείται για την καταπολέμηση της αρνητικής επίδρασης του νερού, είναι η έκπλυση του

καταλύτη με αιθανόλη πριν τη διεξαγωγή των αντιδράσεων, πράγμα το οποίο δεν είναι εφικτό σε διεργασίες βιομηχανικής κλίμακας, λόγω της ανάγκης διατήρησης συνεχούς διεργασίας. Η αιθεροποίηση με ταυτόχρονη ενυδάτωση των ισοαμυλενίων σε στήλη απόσταξης με αντίδραση μελετάται εκτενώς από τους Varisli et al [38] και Soto et al [19].

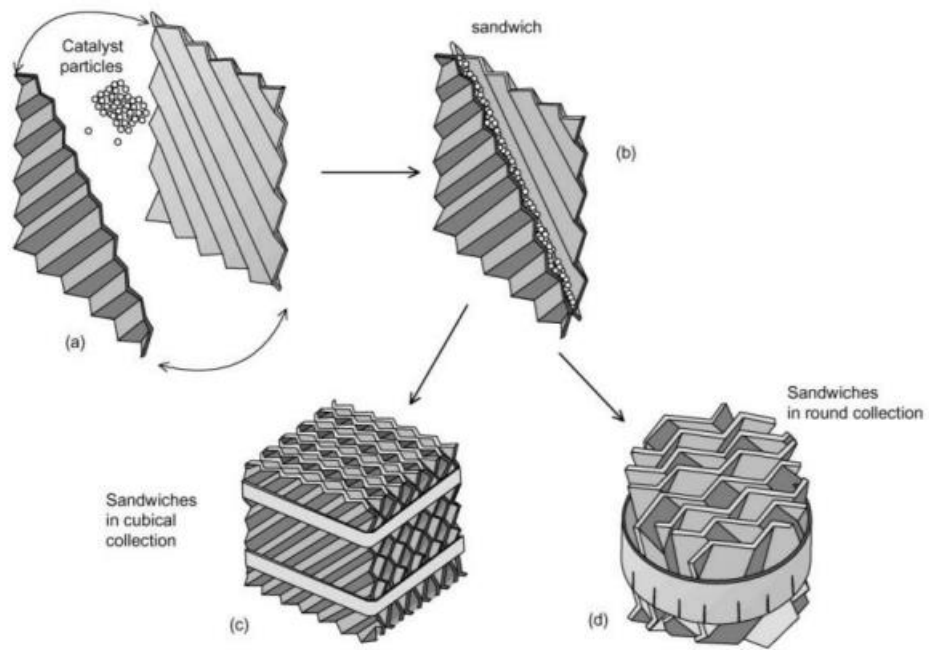
Τέλος μια παράμετρος που επηρεάζει σημαντικά τη σταθερότητα όλων των ειδών καταλύτη, είναι η θερμοκρασία. Οι περισσότεροι καταλύτες λειτουργούν εντός ενός θερμοκρασιακού εύρους, η υπέρβαση του οποίου προκαλεί υδρόλυση των ενεργών σουλφονικών ομάδων και συνεπώς μείωση της ενεργότητας του καταλύτη. Το θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας όξινων κατιοντικών ρητίνων συνήθως δεν ξεπερνά τους 130°C.

4.3.3 Δομή καταλυτικού packing στήλης απόσταξης με αντίδραση

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι καταλυτικές κλίνες σε πύργους απόσταξης με αντίδραση, καθώς διαφέρουν σημαντικά από τις περισσότερο διαδεδομένες κλίνες αντιδραστήρων. Η δομή του καταλυτικού packing των στηλών RD είναι τέτοια ώστε να εξυπηρετείται τόσο η αντίδραση όσο και η απόσταξη, δεδομένου ότι πραγματοποιούνται ταυτόχρονα. Ένας τύπος πληρωτικού υλικού που χρησιμοποιείται σε συστήματα απόσταξης με χημική αντίδραση για την παραγωγή αιθέρων όπως ο MTBE, ETBE, TAME και TAEΕ, είναι το KATAPAK-SP το οποίο φέρει 20% φόρτωμα καταλύτη σύμφωνα με τον προμηθευτή του (Sulzer Chemtech) [23, 39]



Σχήμα 4.4: (α) Σχηματική αναπαράσταση δομής πληρωτικού υλικού με καταλύτη που περιλαμβάνεται μέσα σε μια στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση[5], (β) Katapak-SP, Sulzer reactive distillation packing [39]



Σχήμα 4.5: Σχηματική αναπαράσταση ενσωμάτωσης καταλυτικών σωματιδίων στο πληρωτικό υλικό [5]

5. Κινητική Μοντελοποίηση

Στην παρούσα ενότητα περιγράφεται η διαδικασία κινητικής μοντελοποίησης του συστήματος αντιδράσεων της διεργασίας. Συγκεκριμένα παρουσιάζονται οι επιλεγμένες αντιδράσεις, η έκφραση των ρυθμών αντίδρασης που χρησιμοποιείται στον προσομοιωτή και η εισαγωγή των κινητικών παραμέτρων.

5.1 Αντιδράσεις που εισάγονται στην προσομοίωση

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη συγκεκριμένη διεργασία αιθεροποίησης, περιγράφονται στο κεφάλαιο 1.3. Λόγω περιορισμένων δεδομένων, αλλά και για την απλοποίηση της ανάλυσης των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης, επιλέγεται να μην γίνει εισαγωγή όλων των προαναφερθέντων αντιδράσεων. Ειδικότερα, παραλείπεται η αντίδραση αλκοόλης TAA με αιθανόλη προς παραγωγή TAEΕ (αντίδραση 1.4), καθώς κατά τη μελέτη της διεργασίας επιλέγεται η προσέγγιση ότι ο αιθέρας προκύπτει αποκλειστικά ως προϊόν της αντίδρασης των ΙΑ με την αιθανόλη. Όσον αφορά στη σύνθεση της TAA από ενυδάτωση των ισοαμυλενίων, θεωρείται ότι η αλκοόλη παράγεται μόνο από το 2M2B= (αντίδραση 1.21), καθώς δεν διατίθενται τα απαραίτητα κινητικά δεδομένα για την αντίδραση με το ισομερές 2M1B= (αντίδραση 1.22). Επίσης, όπως αναφέρθηκε κατά την εισαγωγή των συστατικών στον προσομοιωτή, οι ισομερείς ενώσεις τριτοταγούς αιθέρα THEE1, THEE2, THEE3 θεωρούνται ταυτόσημες και αντιστοιχίζονται στο ίδιο συστατικό, που είναι το 1-αιθόξυεξάνιο THEE. Συνεπώς, ως προϊόν όλων των αντιδράσεων C6 ολεφινών με την αιθανόλη ορίζεται το THEE. Για την απλοποίηση της προσομοίωσης, παραλείπεται η εισαγωγή των αντιδράσεων αιθεροποίησης των 2,3DM1B= και 2,3DM2B= (αντιδράσεις 1.11, 1.12), καθώς και όλων των ισομερισμών των C6 ολεφινών (αντιδράσεις 1.10, 1.13, 1.17, 1.18, 1.19). Τέλος, παραλείπονται οι αντιδράσεις παραγωγής διμερών DIA (αντιδράσεις 1.24, 1.25), διότι η ανίχνευση των συγκεκριμένων συστατικών δεν είναι εφικτή, κατά την ανάλυση χρωματογραφίας δειγμάτων των βιομηχανικών ρευμάτων, γεγονός που καθιστά αδύνατο τον έλεγχο σωστής μοντελοποίησής τους. Οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνονται υπόψη στην προσομοίωση παρουσιάζονται στον πίνακα 5.1:

Πίνακας 5.1: Χημικές αντιδράσεις που εισάγονται στην προσομοίωση

N ^ο	Χημική Αντίδραση
1	2M1B= + ETOH ↔ TAEΕ
2	2M2B= + ETOH ↔ TAEΕ
3	2M1B= ↔ 2M2B=
4	iC4= + ETOH ↔ ETBE
5	2M1P= + ETOH ↔ THEE
6	2M2P= + ETOH ↔ THEE
7	C3M2P= + ETOH ↔ THEE
8	TEM2P= + ETOH ↔ THEE
9	2E1B= + ETOH ↔ THEE
10	2M2B= + H ₂ O ↔ TAA
11	ETOH ↔ DEE + H ₂ O

5.2 Εισαγωγή κινητικής στο Petro-SIM

Ο μηχανισμός LHHW συνιστά το πλέον κατάλληλο πρότυπο μηχανισμού για την μοντελοποίηση των καταλυτικών αντιδράσεων που πραγματοποιούνται στη διεργασία, δεδομένου ότι συμπεριλαμβάνει τον όρο προσρόφησης (adsorption term), στην γενικευμένη έκφραση του ρυθμού αντίδρασης (εξίσωση 5.2.1):

$$r = \frac{[\text{kinetic factor}][\text{driving force}]}{[\text{adsorption term}]} \quad (5.2.1)$$

Ο κινητικός όρος [kinetic factor] εκπροσωπεί την κινητική σταθερά της αντίδρασης η οποία υπολογίζεται σύμφωνα με την εξίσωση Arrhenius (εξίσωση 4.2.1).

Η κινούσα δύναμη [driving force] είναι συνάρτηση ενός χαρακτηριστικού μεγέθους των συστατικών που συμμετέχουν στην αντίδραση, το οποίο μπορεί να είναι η ενεργότητα, η μερική πίεση ή η συγκέντρωση. Στον συγκεκριμένο όρο συμπεριλαμβάνονται οι σταθερές k_1 , k_2 της προσώ (forward) και πίσω (backward) αντίδρασης αντίστοιχα, μέσω των οποίων προσδιορίζεται η ισορροπία της αντίδρασης (K_{eq}). Η κινούσα δύναμη συνήθως έχει μια έκφραση της μορφής:

$$= k_1 \prod_{i=1}^n C_i^{\alpha_i} - k_2 \prod_{j=1}^n C_j^{\beta_j} \quad (5.2.2)$$

Όπου k_1 , k_2 : σταθερές ισορροπίας forward και backward αντίδρασης αντίστοιχα

C: ιδιότητα συστατικού (π.χ. συγκέντρωση)

$i=1,2,\dots,n$: αντιδρών forward αντίδρασης

$j=1,2,\dots,n$: αντιδρών backward αντίδρασης

α , β : εκθέτες όρων ιδιότητας συστατικού

Ο όρος προσρόφησης [adsorption term] είναι ένα άθροισμα όρων, καθένας από τους οποίους αποτελεί συνάρτηση των ενεργοτήτων των συστατικών που συμμετέχουν.

$$[\text{adsorption term}] = \left[\sum_{i=1}^M K_i \left(\prod_{j=1}^N C_j^{v_j} \right) \right]^m \quad (5.2.3)$$

Όπου K_i : Σταθερά προσρόφησης συστατικού i

C_j : ενεργότητα συστατικού j

v : εκθέτης όρων ενεργότητας

m : εκθέτης όρου προσρόφησης (ισούται με το πλήθος των επιμέρους όρων που προκύπτουν στην έκφραση του όρου προσρόφησης)

Ο προσομοιωτής Petro-SIM δίνει τη δυνατότητα εισαγωγής ετερογενών καταλυτικών αντιδράσεων (heterogeneous catalytic reaction) σύμφωνα με το πρότυπο LHHW, ορίζοντας μια έκφραση του ρυθμού αντίστοιχη της εξίσωσης 5.2.1. Ωστόσο, η συγκεκριμένη επιλογή δεν δίνει τη δυνατότητα εισαγωγής δεδομένων για τον υπολογισμό της σταθεράς ισορροπίας (K_{eq}) της αντίδρασης, η οποία υπολογίζεται εσωτερικά από το Petro-SIM βάσει των ιδιοτήτων των συστατικών που συμμετέχουν στη αντίδραση. Ο συγκεκριμένος περιορισμός εμποδίζει σημαντικά την ακριβή προσέγγιση της κατάστασης ισορροπίας για το δεδομένο σύστημα αντιδράσεων και συνεπώς επιλέγεται

εναλλακτικός τρόπος εισαγωγής των κινητικών στο μοντέλο προσομοίωσης. Συγκεκριμένα, επιλέγεται να χρησιμοποιηθεί το σετ αντιδράσεων «Simple Rate» του Petro-SIM το οποίο ορίζει μια πιο απλή έκφραση για τον ρυθμό αντίδρασης:

$$r = k \left[f(\text{BASIS}) - \frac{f'(\text{BASIS})}{K'} \right] \quad (5.2.4)$$

Ο όρος k εκπροσωπεί την κινητική σταθερά και ορίζεται μέσω μιας παραλλαγής της έκφρασης Arrhenius:

$$k = A * \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) * T^\beta \quad (5.2.5)$$

Όπου A: προεκθετικός παράγοντας (ή παράγοντας συχνότητας)

E: ενέργεια ενεργοποίησης αντίδρασης

R = 1.987 cal/(mol*K)

T: θερμοκρασία

β: σταθερά (συνήθως β=0)

Κατά την εισαγωγή κάθε αντίδρασης στον προσομοιωτή, ως αντίδραση τύπου «Simple Rate», απαιτείται ο ορισμός των τιμών των παραμέτρων A, E και β για την κινητική σταθερά.

Οι συναρτήσεις f(BASIS) και f'(BASIS) αντιστοιχούν στον όρο κινούσας δύναμης [driving force] και εκφράζονται ξεχωριστά για την forward και την backward αντίδραση. Κατά την εισαγωγή των αντιδράσεων, επιλέγεται να χρησιμοποιείται η ενεργότητα (activity) για τους υπολογισμούς των συναρτήσεων f(BASIS). Πέρα από την επιλογή της ιδιότητας των συστατικών που θα χρησιμοποιηθεί, δεν απαιτείται η εισαγωγή περαιτέρω στοιχείων για τις συναρτήσεις BASIS.

Όπως φαίνεται στην εξίσωση (5.2.4) η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης αποτελεί ξεχωριστό όρο στην έκφραση του ρυθμού. Συγκεκριμένα απαιτείται ο ορισμός της σταθεράς ισορροπίας της backward αντίδρασης (K'), η οποία υπολογίζεται βάσει της εξίσωσης (5.2.6):

$$\ln(K') = A' + \frac{B'}{T} + C' \ln(T) + D'T \quad (5.2.6)$$

Όπου A', B', C', D': σταθερές

T: θερμοκρασία [K]

Συμπερασματικά, τα κινητικά δεδομένα που απαιτούνται για την εισαγωγή των αντιδράσεων στο μοντέλο προσομοίωσης, είναι οι παράμετροι της κινητικής σταθεράς k και οι σταθερές της εξίσωσης (5.2.6) για τον προσδιορισμό της σταθεράς ισορροπίας. Στην συγκεκριμένη έκφραση του ρυθμού αντίδρασης δεν υπάρχει κάποιος όρος, αντίστοιχος του όρου προσρόφησης της εξίσωσης (5.2.1). Δεδομένου λοιπόν, ότι τα κινητικά δεδομένα, που επιλέγεται να χρησιμοποιηθούν, αναφέρονται σε εκφράσεις τύπου LHHW και λαμβάνοντας υπόψη τους περιορισμούς που τίθενται κατά την εισαγωγή κινητικού μοντέλου στον προσομοιωτή, κρίνεται απαραίτητη η προσαρμογή του προεκθετικού παράγοντα A. Ειδικότερα, επιλέγεται να γίνει εισαγωγή όλων των απαιτούμενων παραμέτρων χρησιμοποιώντας κινητικά δεδομένα έκφρασης LHHW, αγνοώντας τον όρο προσρόφησης και στη συνέχεια προσαρμογή του παράγοντα A, με σκοπό την προσέγγιση του κατάλληλου ρυθμού αντίδρασης.

Σύμφωνα με τη Θ. Πόση [23] τα σετ παραμέτρων τύπου LHHW, που παρέχονται από τη βιβλιογραφία [11, 20, 40], υπερέρχουν σημαντικά έναντι των ER και PL όσον αφορά στην περιγραφή των αντιδράσεων της συγκεκριμένης διεργασίας. Μάλιστα σε περιπτώσεις λιγότερο μελετημένων αντιδράσεων, όπως οι αντιδράσεις αιθεροποίησης C6 ολεφινών, αποτελούν τα μόνα διαθέσιμα κινητικά δεδομένα. Ως εκ τούτου, ο καθορισμός των τιμών ενέργειας ενεργοποίησης (E) και σταθεράς ισορροπίας (K') των αντιδράσεων έγινε βάσει των βέλτιστων σετ κινητικών δεδομένων που προέκυψαν κατά τη βιβλιογραφική ανασκόπηση της προηγούμενης διπλωματικής [23]. Οι τιμές των κινητικών παραμέτρων της βιβλιογραφίας που χρησιμοποιούνται στην προσομοίωση παρουσιάζονται αναλυτικά στους πίνακες 5.2 και 5.3.

Πίνακας 5.2: Βιβλιογραφικές παράμετροι υπολογισμού σταθεράς ισορροπίας

Αντίδραση	K equilibrium				Βιβλιογραφία
	A'	B'	C'	D'	
2M1B= + ETOH ↔ TAE	79.08	1755	-15.46	2.48E-02	Linnekoski et al. (1997)
2M2B= + ETOH ↔ TAE	65.49	1013	-12.73	1.79E-02	Linnekoski et al. (1997)
2M1B= ↔ 2M2B=	32.84	-94.35	-5.67	7.69E-03	Linnekoski et al. (1997)
iC4= + ETOH ↔ ETBE	5.553	3463	-2.327	3.44E-03	Zhang et al. (1997)
2M1P= + ETOH ↔ THEE	159	376.6	-28.68	3.10E-02	Zhang et al. (1997)
2M2P= + ETOH ↔ THEE	143.1	-59.09	-25.85	2.71E-02	Zhang et al. (1997)
C3M2P= + ETOH ↔ THEE	79.8	732.4	-14.51	1.05E-02	Zhang et al. (1997)
TEM2P= + ETOH ↔ THEE	30.63	2153	-6.314	1.00E-04	Zhang et al. (1997)
2E1B= + ETOH ↔ THEE	133.8	50.67	-23.65	2.29E-02	Zhang et al. (1997)
2M2B= + H2O ↔ TAA	-7.97	3162	9.30E-02	-3.00E-04	Linnekoski et al. (1998)
ETOH ↔ DEE + H2O	73.2	10	-13.42	1.89E-02	Kiviranta et al. (1998)

Πίνακας 5.3: Βιβλιογραφικές παράμετροι υπολογισμού κινητικής σταθεράς

Αντίδραση	kinetic factor		Βιβλιογραφία
	A (kmol/s·kg _{cat})	E (kJ/mol)	
2M1B= + ETOH ↔ TAE	2.15E-03	76.8	Linnekoski et al. (1997)
2M2B= + ETOH ↔ TAE	6.31E-04	95.9	Linnekoski et al. (1997)
2M1B= ↔ 2M2B=	4.94E-04	72.9	Linnekoski et al. (1997)
iC4= + ETOH ↔ ETBE	1.00E+17	60.4	Zhang et al. (1997), Λυδία Μάνου [8]
2M1P= + ETOH ↔ THEE	8.25E+07	56.1	Zhang et al. (1997)
2M2P= + ETOH ↔ THEE	3.75E+09	70.1	Zhang et al. (1997)
C3M2P= + ETOH ↔ THEE	5.22E+07	58.9	Zhang et al. (1997)
TEM2P= + ETOH ↔ THEE	9.53E+07	60.1	Zhang et al. (1997)
2E1B= + ETOH ↔ THEE	2.06E+08	59.2	Zhang et al. (1997)
2M2B= + H2O ↔ TAA	3.89E-05	60.7	Linnekoski et al. (1998)
ETOH ↔ DEE + H2O	2.43E-05	90.5	Kiviranta et al. (1998)

Οι παράμετροι που παρουσιάζονται στον πίνακα 5.3 αναφέρονται στην έκφραση Arrhenius που περιγράφεται από την εξίσωση (5.2.5). Η εκθετική παράμετρος β ισούται με μηδέν για όλες τις αντιδράσεις.

Η προσαρμογή του προεκθετικού παράγοντα γίνεται ακολουθώντας τη μέθοδο δοκιμής και σφάλματος μέχρι ικανοποιητικής προσέγγισης των δεδομένων του ισοζυγίου μάζας του εγχειριδίου της μονάδας (CD Tech Mass Balance). Η διαδικασία προσαρμογής, καθώς και τα αποτελέσματά της ως προς την προσομοίωση των αντιδράσεων, παρουσιάζονται στην Ενότητα 6 (Υπολογιστικό Μέρος).

Σημειώνεται ότι η κινητική μοντελοποίηση που περιγράφεται παραπάνω, αφορά στην προσομοίωση της λειτουργίας των αδιαβατικών αντιδραστήρων της διεργασίας PR (K-4901) και FR (K-4902). Το πρότυπο «Simple Rate» του Petro-SIM δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εισαγωγή αντιδράσεων που πραγματοποιούνται σε αποστακτική στήλη. Επομένως, για την στήλη RD ορίζεται ένα νέο σετ των ίδιων αντιδράσεων σύμφωνα με το πρότυπο αντίδρασης «Equilibrium» του προσομοιωτή, το οποίο απαιτεί την εισαγωγή μόνο παραμέτρων της σταθεράς ισορροπίας. Έτσι τα δεδομένα του πίνακα 5.2 επαρκούν για την κινητική μοντελοποίηση της στήλης RD.

6. Υπολογιστικό Μέρος

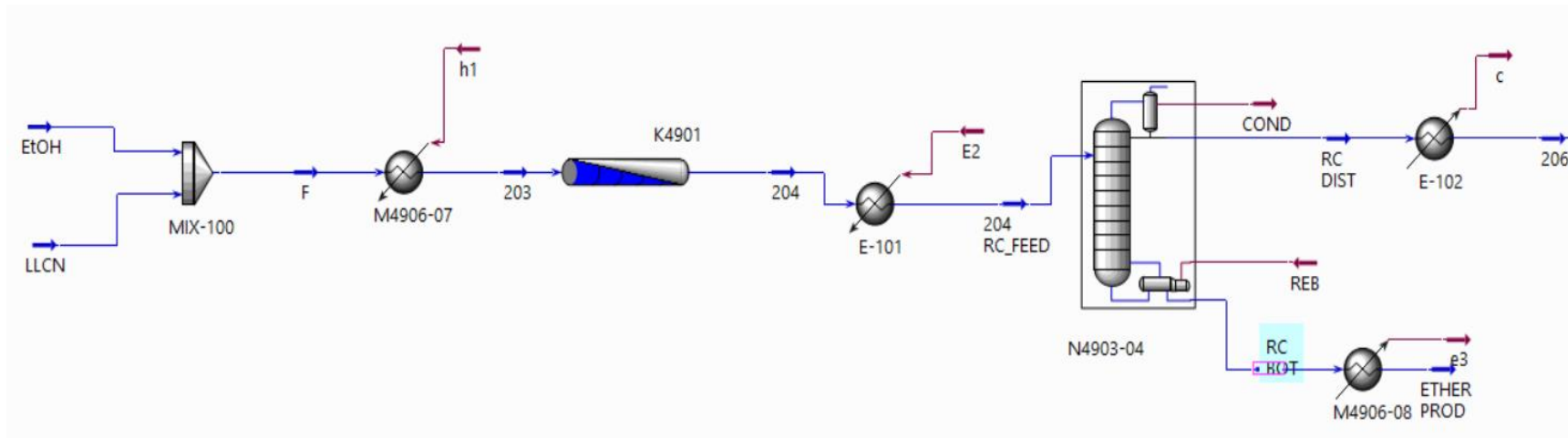
Στην παρούσα ενότητα περιγράφεται αρχικά η διαδικασία προσομοίωσης της διεργασίας στο Petro-SIM. Πρώτα, παρουσιάζεται ο τρόπος εισαγωγής του εξοπλισμού και αναφέρονται όσες παραδοχές έγιναν για τα κατασκευαστικά χαρακτηριστικά, προς διευκόλυνση της προσομοίωσης. Στη συνέχεια, περιγράφεται η διαδικασία προσαρμογής των κινητικών παραμέτρων που χρησιμοποιούνται για την προσομοίωση της λειτουργίας των αντιδραστήρων και παρουσιάζονται τα σχετικά αποτελέσματα. Τέλος, για την αξιολόγηση της αξιοπιστίας του μοντέλου, τα αποτελέσματα από την προσομοίωση της διεργασίας συγκρίνονται με τα δεδομένα του εγχειριδίου της μονάδας αλλά και με πραγματικά λειτουργικά δεδομένα διυλιστηρίου.

6.1 Εισαγωγή εξοπλισμού στον προσομοιωτή

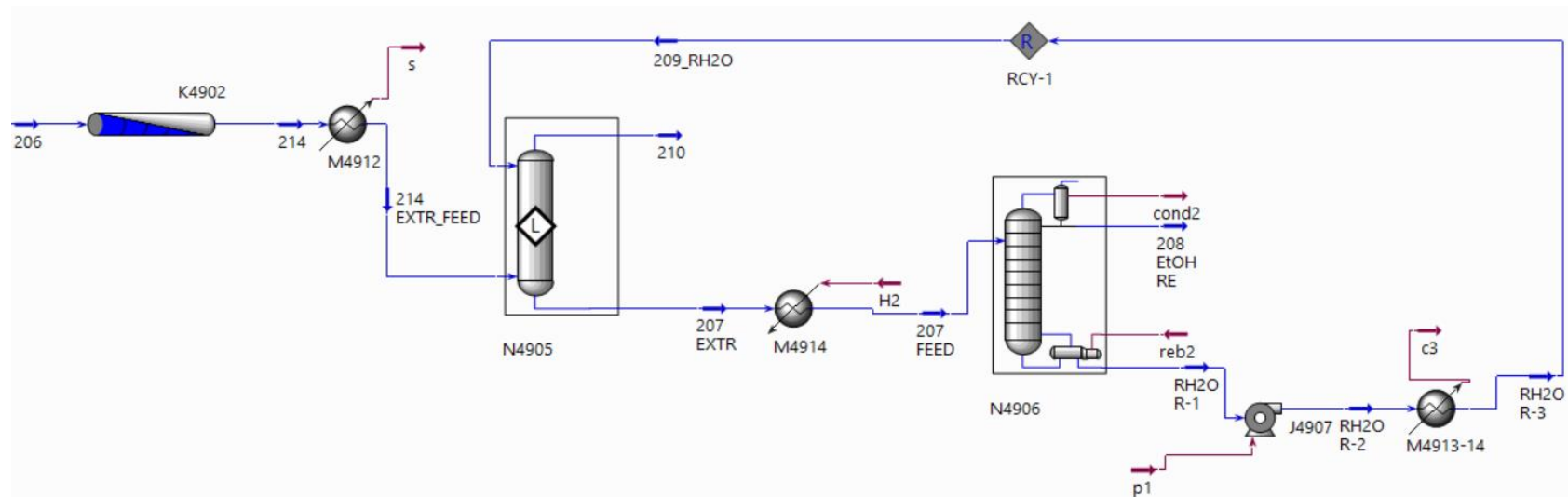
Η εισαγωγή της διεργασίας στον προσομοιωτή γίνεται ακολουθώντας την περιγραφή της διεργασίας από το κεφάλαιο 1.4. Σημειώνεται ότι στην παρούσα προσομοίωση, η διεργασία μελετάται από το στάδιο ανάμιξης του ρεύματος ελαφριάς νάφθας με την καθαρή αιθανόλη και συνεπώς δεν συμπεριλαμβάνονται στην προσομοίωση οι στήλες αποπεντανίωσης (N-4901) και έκπλυσης με νερό (N-4902). Τα κύρια τμήματα της διεργασίας προς προσομοίωση είναι τα εξής:

1. **K-4901:** Αρχικός Αδιαβατικός αντιδραστήρας/ Primary Reactor (PR)
2. **N-4903/04:** Στήλη Απόσταξης με χημική αντίδραση / Reactive Distillation Column (RD)
3. **K-4902:** Τελικός Αδιαβατικός αντιδραστήρας/ Finishing Reactor (FR)
4. **N-4905:** Στήλη Εκχύλισης Αιθανόλης/ Ethanol Extractor (ETOH EXTR)
5. **N-4906:** Στήλη Κλασμάτωσης Αιθανόλης-Νερού/ Ethanol Fractionator (ETOH FR)

Στο σχήμα 6.1 απεικονίζεται το διάγραμμα ροής της εν λόγω διεργασίας, όπως διαμορφώθηκε στο υπολογιστικό περιβάλλον του Petro-SIM. Όλοι οι εναλλάκτες θερμότητας της διεργασίας προσομοιώνονται ως απλοί «Heaters» και «Coolers» που προσφέρουν ή απάγουν το απαιτούμενο ποσό θερμότητας.



(α)

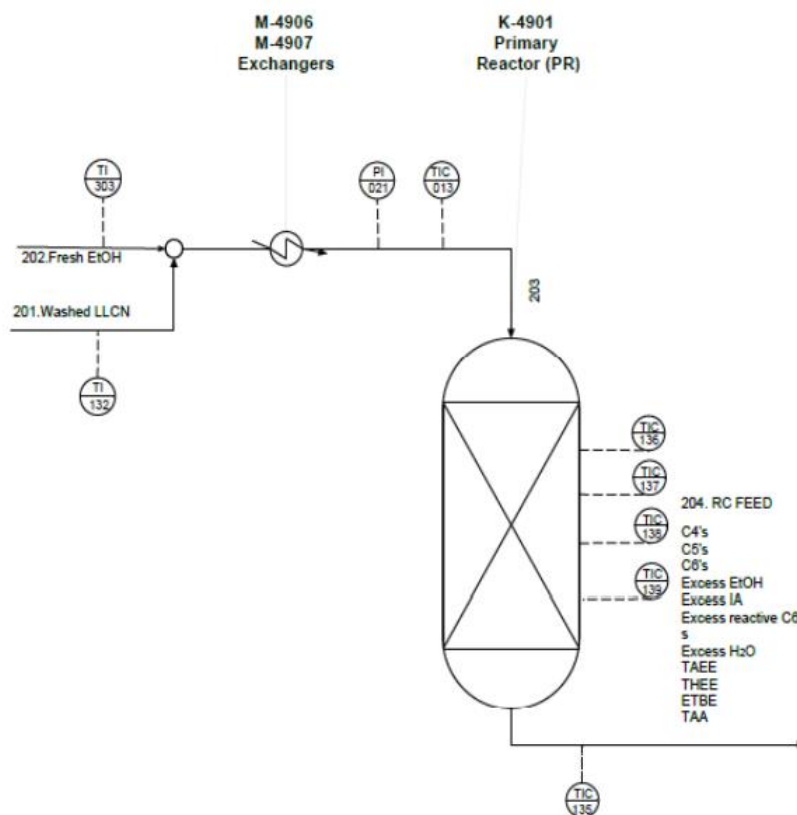


(β)

Σχήμα 6.2 (α,β): Μεγέθυνση διαγράμματος ροής προσομοίωσης στο Petro-SIM

6.1.1 Αδιαβατικός αντιδραστήρας K-4901 (PR)

Ο Primary Reactor είναι ένας αντιδραστήρας σταθερής καταλυτικής κλίνης ο οποίος λειτουργεί αδιαβατικά. Το συγκεκριμένο είδος αντιδραστήρα απαιτεί υψηλές ποσότητες καταλύτη, σε σχέση με άλλα είδη (πχ ρευστοαιωρούμενης κλίνης), προκειμένου να εξασφαλίζεται η αποτελεσματική επαφή μεταξύ αντιδρώντων και καταλύτη. Επίσης δεδομένου ότι οι αδιαβατικοί αντιδραστήρες σταθερής κλίνης μεγάλης κλίμακας χαρακτηρίζονται από μικρή θερμική αγωγιμότητα, παρουσιάζονται δυσκολίες στον έλεγχο της θερμοκρασίας που αναπτύσσεται. Έτσι σε περιπτώσεις έντονα εξώθερμων αντιδράσεων, όπως στο σύστημα υπό μελέτη, υπάρχει κίνδυνος σχηματισμού θερμών σημείων, τα οποία φθείρουν και απενεργοποιούν τον καταλύτη[23].



Σχήμα 6.3: Αδιαβατικός αντιδραστήρας K-4901 (PR) της μονάδας U-4900 των ΕΛΠΕ, συμπεριλαμβανομένων των μετρητικών οργάνων και του συμπληρωματικού εξοπλισμού [23]

Δεδομένου ότι οι αντιδραστήρες σταθερής κλίνης παρουσιάζουν ομοιότητες με τους αντιδραστήρες εμβολικής ροής, ως προς τη λειτουργία τους, ο PR εισάγεται στον προσομοιωτή ως αντιδραστήρας Plug Flow.

Όσον αφορά στα χαρακτηριστικά της καταλυτικής κλίνης, στον προσομοιωτή ορίζεται ένα τυπικό πορώδες κλίνης με κλάσμα κενού χώρου (void fraction) $\epsilon=0.3$ και η πυκνότητα καταλυτικών σωματιδίων $\rho_{cat\ particle}=1101\text{ kg/m}^3$, η οποία υπολογίζεται από τις σχέσεις (6.1.1) και (6.1.2) γνωρίζοντας ότι η ποσότητα καταλύτη στον που φορτώνεται στην κλίνη είναι ίση με 57800 kg.

$$\varepsilon = \frac{V_{void\ bed}}{V_{bed\ total}} = \frac{V_{bed\ total} - V_{cat.\ particle}}{V_{bed\ total}} \quad (6.1.1)$$

$$\rho_{cat.\ particle} = \frac{m_{cat.\ particle}}{V_{cat.\ particle}} \quad (6.1.2)$$

Όπου $V_{void\ bed}$: ο κενός όγκος της καταλυτικής κλίνης

$V_{bed\ total}$: ο ολικός όγκος της κλίνης

$V_{cat\ particle}$: ο συνολικός όγκος των καταλυτικών σωματιδίων

Τα κατασκευαστικά χαρακτηριστικά του PR, καθώς και τα χαρακτηριστικά της καταλυτικής στήλης που λαμβάνονται υπόψη στην προσομοίωση, παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.1. Για την λειτουργία του κατά την προσομοίωση, επιλέγεται το σετ των 11 αντιδράσεων της μορφής «Simple Rate» όπως ορίστηκε στην Ενότητα 5.

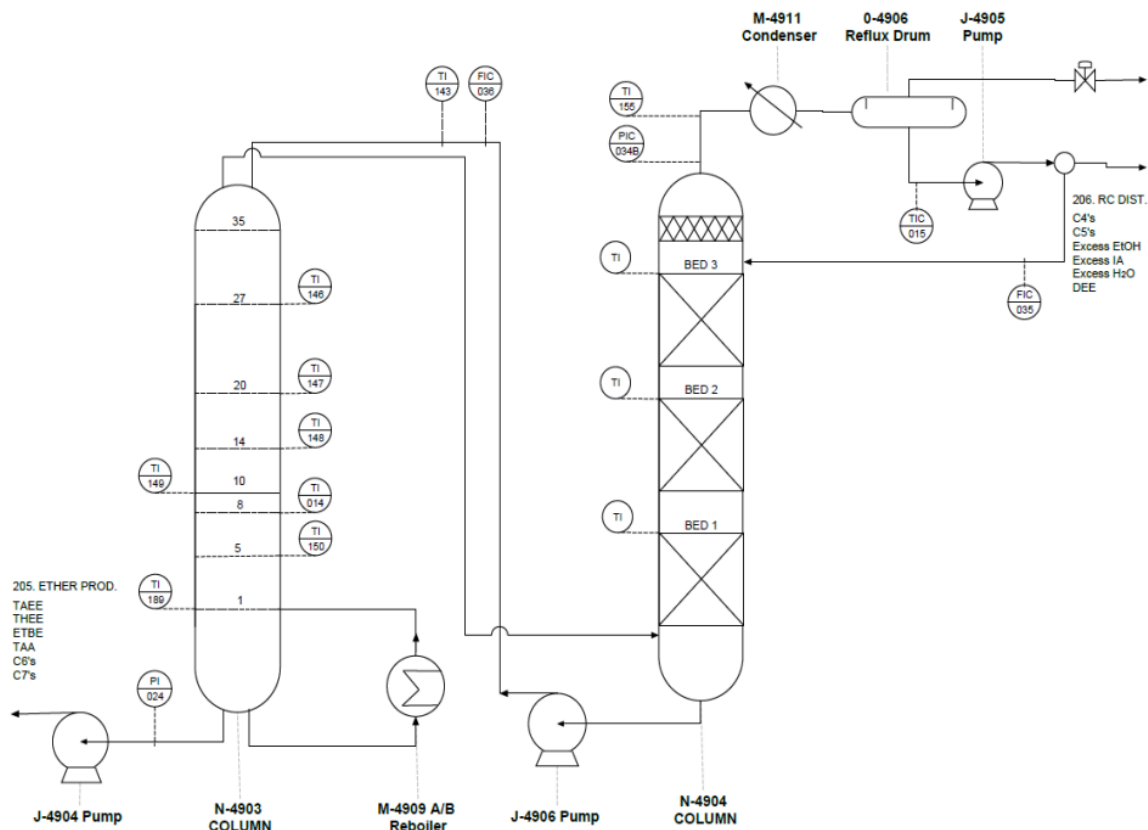
Πίνακας 6.1: Κατασκευαστικά και λειτουργικά χαρακτηριστικά αδιαβατικού αντιδραστήρα PR

Χαρακτηριστικά αντιδραστήρα PR	
Μήκος (m)	9.3
Διάμετρος (m)	3.2
Πίεσης λειτουργίας (bar)	5.6
Πτώση πίεσης (bar)	0
Καταλύτης	Amberlyst 35
Όγκος καταλυτικής κλίνης (m ³)	75
Κλάσμα πορώδους	0.3
Συνολική φόρτωση καταλύτη (kg)	57800
Διάμετρος καταλυτικών σωματιδίων (mm)	0.83
Πυκνότητα καταλυτικών σωματιδίων (kg/m ³)	1101

6.1.2 Στήλη απόσταξη με αντίδραση N-4903/04 (RD)

Η διεργασία απόσταξης με χημική αντίδραση της εν λόγω διεργασίας, στην πραγματικότητα αποτελείται από δύο επιμέρους στήλες όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.4. Το ρεύμα τροφοδοσίας της RD πρώτα εισέρχεται στην στήλη N-4903 η οποία φέρει δίσκους και συμβάλει μόνο ως προς το κομμάτι του διαχωρισμού. Στη συνέχεια, από την κορυφή της πρώτης, το αέριο ρεύμα πλούσιο σε ελαφρύτερους υδρογονάνθρακες και αιθανόλη περνάει στην δεύτερη στήλη (N-4904) η οποία περιέχει τις καταλυτικές κλίνες και το structured packing και καθιστά εφικτή την διεξαγωγή των αντιδράσεων ταυτόχρονα με το διαχωρισμό της απόσταξης, ενώ οι βαρύτεροι C6+ υδρογονάνθρακες καθώς και ο παραγόμενος ΤΑΕΕ, απομακρύνονται από τον πυθμένα. Το προϊόν πυθμένα της N-4904 ανακυκλοφορεί στη στήλη N-4903. Λαμβάνοντας υπόψη την πολυπλοκότητα της διεργασίας και τους περιορισμούς που θέτει το περιβάλλον προσομοίωσης, επιλέγεται να γίνει εισαγωγή της RD σαν μια ενιαία στήλη, η οποία χωρίζεται σε δύο section, όπως αντιμετωπίζεται από την πλευρά της διεργασίας. Ειδικότερα, στο Petro-SIM εισάγεται μια στήλη απόσταξης 59 βαθμίδων (stages). Η τροφοδοσία της στήλης ορίζεται στον 41° δίσκο (αρίθμηση από την κορυφή), ενώ θεωρείται ότι οι

καταλυτικές κλίνες βρίσκονται μεταξύ των βαθμίδων 5 και 35. Η διαμόρφωση των συγκεκριμένων παραμέτρων προέκυψε ύστερα από σειρά δοκιμαστικών προσομοιώσεων της στήλης RD. Τα πραγματικά κατασκευαστικά χαρακτηριστικά της διάταξης RD, καθώς και τα χαρακτηριστικά με τα οποία έγινε η εισαγωγή της στον προσομοιωτή, παρουσιάζονται στους Πίνακες 6.2 και 6.3 αντίστοιχα.



Σχήμα 6.4: Διάταξη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) της μονάδας U-4900 των ΕΛΠΕ, συμπεριλαμβανομένων των μετρητικών οργάνων και του συμπληρωματικού εξοπλισμού [23]

Πίνακας 6.2: Κατασκευαστικά και λειτουργικά χαρακτηριστικά διάταξης RD

Χαρακτηριστικά διάταξης RD (N-4903 & N-4904)	
Δίσκοι	35
Δίσκος τροφοδοσίας	23 ^{ος}
Καταλυτικές κλίνες	3
Υλικό κλίνης	Koch-Glitsch Flexipac 2.5 Y
Υλικό Structured Packing	Koch-Glitsch Flexipac 2.5 Y
Πίεση κορυφής (bar)	4.2
Πίεση πυθμένα (bar)	4.5
Συμπυκνωτήρας	Ολικός
Εσωτερικός ρυθμός αναρροής (tn/h)*	49.2

*Ρυθμός αναρροής μεταξύ των δύο στηλών

Πίνακας 6.3: Χαρακτηριστικά διάταξης RD όπως ορίζονται στην προσομοίωση

Χαρακτηριστικά διάταξης RD	
Δίσκοι	59
Δίσκος τροφοδοσίας	41 ^{ος}
Εύρος βαθμίδων καταλυτικών κλινών*	5-35
Πίεση κορυφής (bar)	4.2
Πίεση πυθμένα (bar)	4.5
Συμπυκνωτήρας	Ολικός

*Ορίζεται οι αντιδράσεις να πραγματοποιούνται μόνο στις συγκεκριμένες βαθμίδες

Όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 5.2, ορίζεται διαφορετικό σετ αντιδράσεων για τη στήλη RD. Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στον PR, με εξαίρεση τον ισομερισμό των IA και την αφυδάτωση της αιθανόλης προς παραγωγή DEE, εισάγονται ως αντιδράσεις «Equilibrium», καθώς ο προσομοιωτής δεν υποστηρίζει την επίλυση αντιδράσεων «Simple Rate» σε στήλη απόσταξης. Η παράληψη των δύο αντιδράσεων γίνεται λόγω αδυναμίας σύγκλισης της στήλης. Το σετ αντιδράσεων της στήλης RD στην προσομοίωση, ορίζεται σύμφωνα με τον Πίνακα 6.4.

Πίνακας 6.4: Κινητικά δεδομένα για την εισαγωγή των αντιδράσεων της στήλης RD ως αντιδράσεις «Equilibrium»

Αντίδραση	K equilibrium			
	A'	B'	C'	D'
2M1B= + ETOH ↔ TAEΕ	79.08	1755	-15.46	2.48E-02
2M2B= + ETOH ↔ TAEΕ	65.49	1013	-12.73	1.79E-02
iC4= + ETOH ↔ ETBE	5.553	3463	-2.327	3.44E-03
2M1P= + ETOH ↔ THEE	159	376.6	-28.68	3.10E-02
2M2P= + ETOH ↔ THEE	143.1	-59.09	-25.85	2.71E-02
C3M2P= + ETOH ↔ THEE	79.8	732.4	-14.51	1.05E-02
TEM2P= + ETOH ↔ THEE	30.63	2153	-6.314	1.00E-04
2E1B= + ETOH ↔ THEE	133.8	50.67	-23.65	2.29E-02
2M2B= + H2O ↔ TAA	-7.97	3162	9.30E-02	-3.00E-04

Δεδομένου ότι ορίζεται πραγματοποίηση αντιδράσεων τύπου «Equilibrium», για τη σύγκλιση των υπολογισμών επιλέγεται η μέθοδος επίλυσης (Solving method) «Sparse Continuation Solver», η οποία ειδικεύεται στην επίλυση συστημάτων στηλών απόσταξης με αντίδραση. Επίσης, σημαντικές παράμετροι σύγκλισης είναι οι εξής:

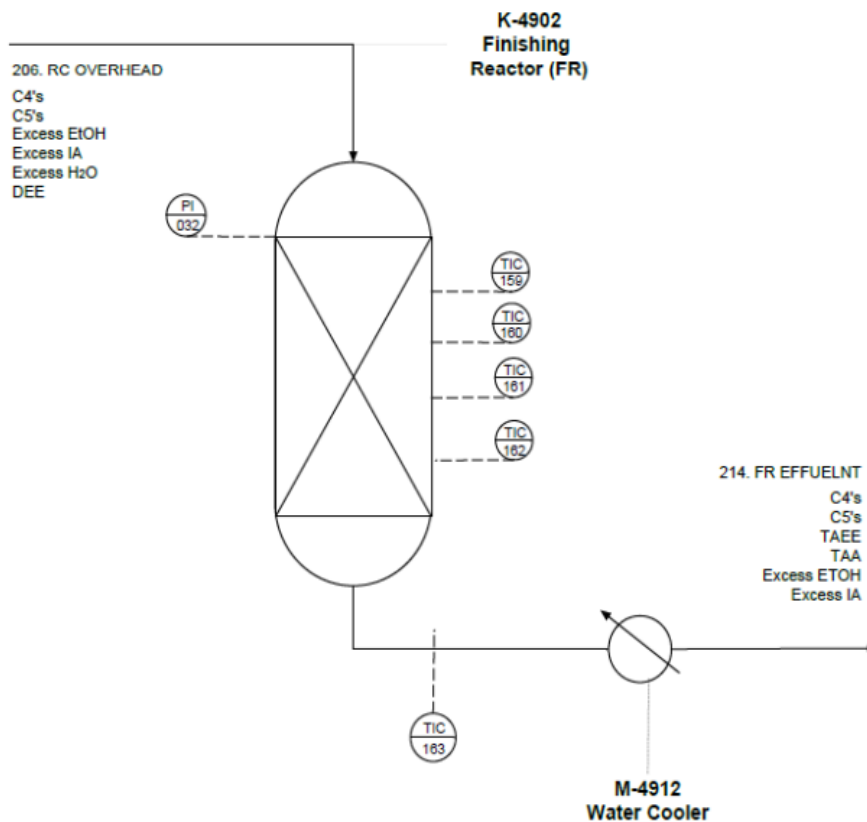
- Maximum Number of Iterations: 300
- Save solution as initial estimate: ✓

- Damping: adaptive
- Heat/spec error tolerance: 10^{-2}

Όσον αφορά στις σταθερές μεταβλητές που επιλέγονται για την επίλυση του συστήματος (column specs), ορίζεται ο λόγος αναρροής (Reflux ration) και η ροή προϊόντος κορυφής (Distillate rate). Ο λόγος αναρροής διατηρεί την τιμή 1.4 για όλα τα cases προσομοίωσης που εξετάζονται, ενώ η τιμή της ροής κορυφής αλλάζει σε κάθε περίπτωση, αναλόγως με την τροφοδοσία εισόδου της στήλης. Η προσαρμογή της δεύτερης μεταβλητής αποσκοπεί στην διατήρηση συγκρίσιμων ροών μεταξύ των ρευμάτων της προσομοίωσης και των δεδομένων διυλιστηρίου. Ενδεικτικά, για το πρώτο case προσομοίωσης (CD Tech Mass Balance), ορίζεται ροή προϊόντος κορυφής ίση με 30.32 tn/h.

6.1.3 Αδιαβατικός αντιδραστήρας K-4902 (FR)

Ο αντιδραστήρας FR είναι όμοιος με τον PR και συνεισφέρει στην αύξηση της συνολικής απόδοσης της διεργασίας ως προς την παραγωγή ΤΑΕΕ. Σχεδιαστικά επιλέγεται να τοποθετηθεί μετά τη στήλη RD έτσι ώστε να ευνοείται η αντίδραση αιθανόλης με τα ΙΑ, λόγω της απομάκρυνσης των βαρύτερων αντιδρώντων (ολεφίνες C6) κατά την απόσταξη. Τα χαρακτηριστικά του FR είναι ακριβώς ίδια με αυτά του PR με εξαίρεση την πίεση λειτουργίας η οποία ανέρχεται στα 7.16 bar (Πίνακας 6.4). Σημειώνεται ότι το ρεύμα τροφοδοσίας του FR, πριν εισέλθει στον αντιδραστήρα ψύχεται σε αερόψυκτο (air cooler) σε θερμοκρασία, τέτοια ώστε να μην σχηματιστεί αέρια φάση στον αντιδραστήρα λόγω της έκλυσης θερμότητας που προκαλείται από τις εξώθερμες αντιδράσεις. Το εν λόγω αερόψυκτο προσομοιώνεται ως απλός «Cooler» (Σχήμα 6.2 α, E-102).



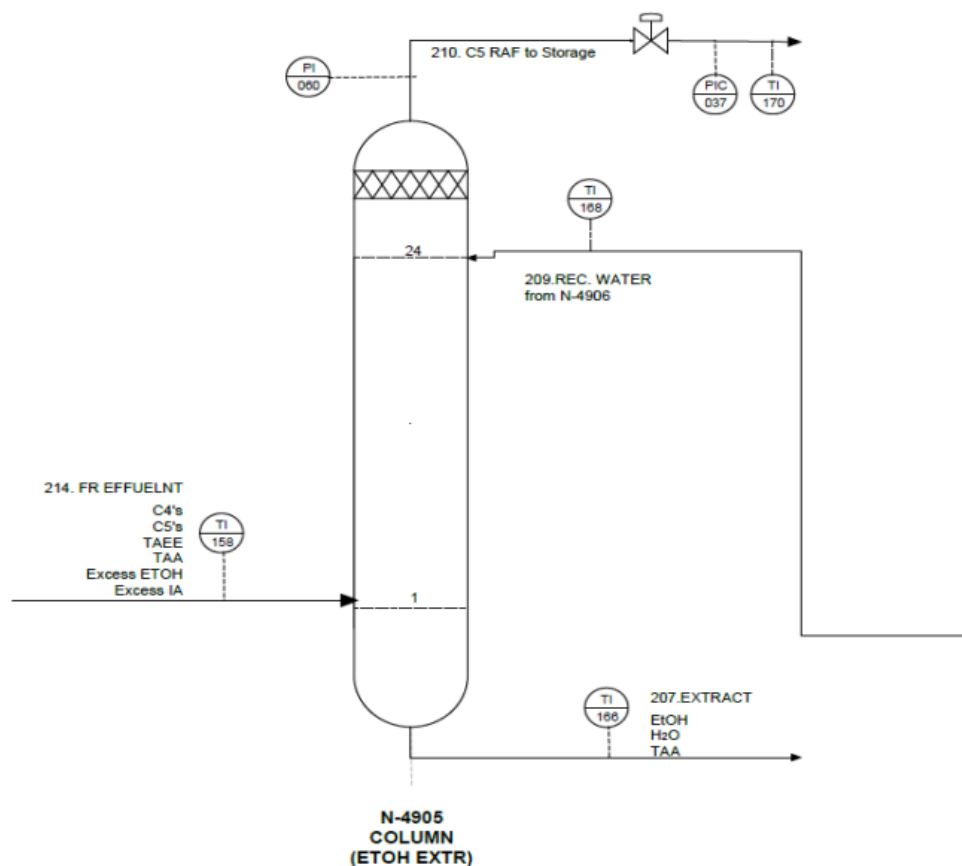
Σχήμα 6.5: Αδιαβατικός αντιδραστήρας K-4902 (FR) της μονάδας U-4900 των ΕΛΠΕ, συμπεριλαμβανομένων των μετρητικών οργάνων και του συμπληρωματικού εξοπλισμού [23]

Η τροφοδοσία του FR είναι αρκετά χαμηλότερη από αυτή του PR και όπως επαληθεύεται από τα δεδομένα διυλιστηρίου, η έκταση των αντιδράσεων του πρώτου αντιδραστήρα είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή του δεύτερου. Συνεπώς, μπορεί να θεωρηθεί ότι η ενεργότητα του καταλύτη του FR έχει μειωθεί λιγότερο κατά την περίοδο λειτουργίας της μονάδας, σε σχέση με αυτή του PR. Παρά το γεγονός αυτό, σε πρώτη φάση δεν γίνεται κάποια αλλαγή στην κινητική των αντιδράσεων για τη λειτουργία του FR. Η προσέγγιση του φαινομένου απενεργοποίησης του καταλύτη μέσω των κινητικών παραμέτρων των αντιδράσεων, μελετάται ξεχωριστά στο κεφάλαιο 6.3

Αν και τα αντιδρώντα που περιέχονται, σε ουσιαστικές ποσότητες, στο ρεύμα τροφοδοσίας είναι η αιθανόλη το νερό και τα ΙΑ, γίνεται εισαγωγή όλων των αντιδράσεων στον FR, ακριβώς όπως ορίστηκαν και στον PR. Με αυτό τον τρόπο το μοντέλο προσομοίωσης προσεγγίζει καλύτερα την πραγματική διεργασία, όπου οι αντιδράσεις παραγωγής THEE στον FR αποτρέπονται λόγω της απόσταξης στο αμέσως προηγούμενο στάδιο.

6.1.4 Στήλη εκχύλισης N-4905

Το ρεύμα εξόδου του αντιδραστήρα FR αφού ψυχθεί, εισέρχεται στη στήλη εκχύλισης N-4905. Σκοπός της εκχύλισης στο συγκεκριμένο σημείο της διεργασίας είναι η απομάκρυνση της εναπομένουσας αιθανόλης από τα τελικά προϊόντα. Ως διαλύτης στην εκχύλιση χρησιμοποιείται νερό το οποίο ανακυκλώνεται από τη στήλη N-4906 στο αμέσως επόμενο στάδιο της διεργασίας. Το «απαλλαγμένο» από αιθανόλη ρεύμα στην κορυφή της στήλης οδηγείται σε δεξαμενή αποθήκευσης, ενώ στον πυθμένα προκύπτει μίγμα αιθανόλης/νερού, το οποίο οδηγείται για περαιτέρω διαχωρισμό.



Σχήμα 6.6: Στήλη εκχύλισης αιθανόλης N-4905 της μονάδας U-4900 των ΕΛΠΕ, συμπεριλαμβανομένων των μετρητικών οργάνων και του συμπληρωματικού εξοπλισμού [23]

Η στήλη N-4905 διαθέτει 24 δίσκους, ωστόσο για την προσομοίωση θεωρείται ένας τυπικός βαθμός απόδοσης ~80%, κάτι που αντιστοιχεί σε 19 θεωρητικές βαθμίδες. Τα χαρακτηριστικά της στήλης που εισάγονται στον προσομοιωτή παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.5.

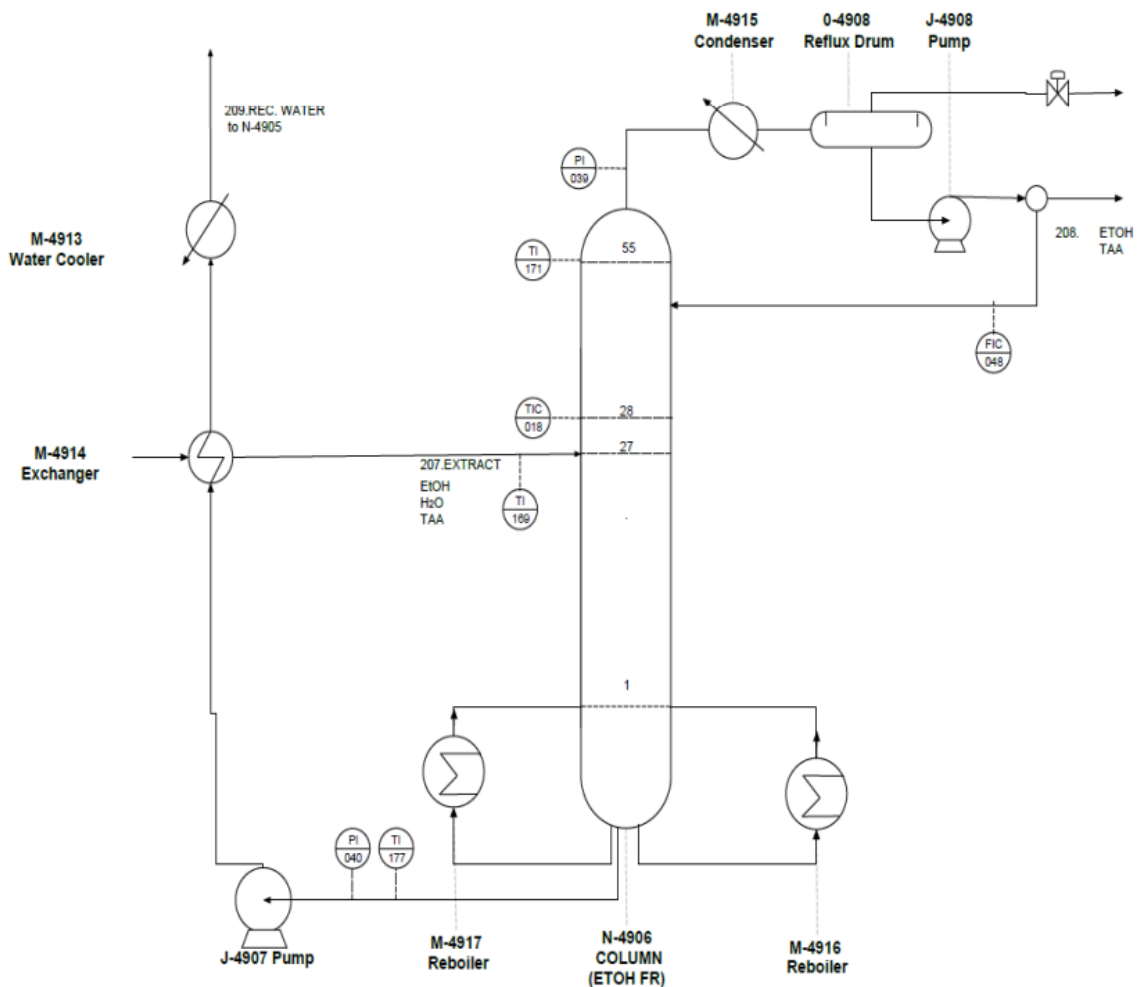
Πίνακας 6.5: Χαρακτηριστικά στήλης εκχύλισης N-4905 όπως ορίζονται στην προσομοίωση

Χαρακτηριστικά στήλης εκχύλισης N-4905	
(Ιδανικοί) Δίσκοι	19
Δίσκος τροφοδοσίας διαλύτη (νερό)	1 ^{ος}
Δίσκος τροφοδοσίας μίγματος προς διαχωρισμό	19 ^{ος}
Πίεση κορυφής (bar)	5.813
Πίεση πυθμένα (bar)	5.843

Για την σύγκλιση της στήλης εκχύλισης δεν απαιτείται ο ορισμός συγκεκριμένων τιμών μεταβλητών (specs) όπως στη στήλη απόσταξης. Ωστόσο, στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι απαραίτητη η εισαγωγή του ρεύματος νερού στην είσοδο της στήλης (ρεύμα 209_RH2O, βλ. Σχήμα 6.2 β), το οποίο αποτελεί την βαριά φάση και τροφοδοτείται στην κορυφή της στήλης εκχύλισης. Το ρεύμα 214 συνιστά την ελαφριά φάση και τροφοδοτείται στον πυθμένα.

6.1.5 Στήλη κλασμάτωσης αιθανόλης/νερού N-4906

Το ρεύμα τροφοδοσίας της στήλης N-4906 αποτελείται κυρίως από νερό και αιθανόλη, αλλά περιέχει και μικρές υπολειμματικές ποσότητες TAA, TAEΕ, DEE και C5s οι οποίες αθροιστικά δεν ξεπερνούν το 1% κ.β. της σύστασης. Από την κορυφή της στήλης λαμβάνεται αιθανόλη 91% καθαρότητας (ως προς μάζα), ενώ στον πυθμένα καταλήγει το νερό ανακυκλοφορίας στο οποίο περιέχεται ποσότητα αιθανόλης και αφού συμπιεσθεί στην αντλία J-4907 και ψυχθεί στους M-4913/14 (Σχήμα 6.2 β), ανατροφοδοτείται στη στήλη N-4905. Τα χαρακτηριστικά της στήλης κλασμάτωσης παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.6.



Σχήμα 6.7: Στήλη κλασμάτωσης αιθανόλης/νερού N-4906 της μονάδας U-4900 των ΕΛΠΕ, συμπεριλαμβανομένων των μετρητικών οργάνων και του συμπληρωματικού εξοπλισμού [23]

Πίνακας 6.6: Χαρακτηριστικά της στήλης κλασμάτωσης N-4906 όπως ορίζονται στην προσομοίωση

Χαρακτηριστικά στήλης κλασμάτωσης N-4906	
Δίσκοι	55
Δίσκος τροφοδοσίας	27 ^{ος}
Πίεση κορυφής (bar)	1.643
Πίεση πυθμένα (bar)	2.08
Συμπυκνωτήρας	Ολικός

Για τη σύγκλιση της στήλης N-4906, επιλέγεται η μέθοδος επίλυσης «Default Inside-Out», η οποία συνηθίζεται να χρησιμοποιείται για τις περισσότερες περιπτώσεις τυπικής λειτουργίας αποστακτικής

στήλης. Επίσης, στην παράμετρο «Damping» ορίζονται οι επιλογές «adaptive» και «azeotropic» για τη διευκόλυνση της σύγκλισης. Ως σταθερές μεταβλητές (specs) ορίζονται λόγος αναρροής: 15 (τιμή που δεν αντιστοιχεί στην πραγματική, αλλά εξυπηρετεί την σύγκλιση) και ροή αποστάγματος ίση με 2611 kg/h, έτσι ώστε η ροή πυθμένα να αντιστοιχεί στην τροφοδοσία νερού της στήλης N-4905 που ορίστηκε αρχικά.

6.2 Προσαρμογή κινητικών παραμέτρων

Όπως αναλύεται στην Ενότητα 5, η ικανοποιητική προσέγγιση των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται στους αντιδραστήρες PR και FR, προϋποθέτει την προσαρμογή του προεκθετικού παράγοντα A. Η ανάγκη προσαρμογής δεν προκύπτει μόνο λόγω της αδυναμίας εισαγωγής όλων των κινητικών παραμέτρων (όρος προσρόφησης), όπως περιγράφεται στην εν λόγω ενότητα, αλλά αποδίδεται και στο φαινόμενο απενεργοποίησης του καταλύτη των αντιδραστήρων. Πριν το 2020, στην ίδια μονάδα του διυλιστηρίου των ΕΛΠΕ γινόταν παραγωγή αιθέρα TAME σε αντίστοιχη διεργασία, κατά την οποία τα ίδια αντιδρώντα συστατικά, του ρεύματος ελαφριάς νάφθας καταλυτικής πυρόλυσης, αντιδρούσαν με μεθανόλη αντί για αιθανόλη με τον ίδιο καταλύτη (Amberlyst 35). Λόγω της δυνατότητας αξιοποίησης του καταλύτη για την αιθεροποίηση ολεφινών τόσο με μεθανόλη όσο και με αιθανόλη, όταν έγινε μετάβαση της μονάδας στην παραγωγή TAEΕ, δεν έγινε αλλαγή των καταλυτικών κλινών. Έτσι, ο καταλύτης είχε ήδη υποστεί απενεργοποίηση στο start-up της μονάδας προς παραγωγή TAEΕ. Συμπερασματικά, η προσαρμογή αποσκοπεί στην αντιστάθμιση της απουσίας του όρου προσρόφησης από το κινητικό μοντέλο και την ταυτόχρονη προσέγγιση της μειωμένης ενεργότητας του καταλύτη. Σημειώνεται ότι το μεγαλύτερο μέρος της παραγωγής της διεργασίας πραγματοποιείται στον αρχικό αντιδραστήρα. Έτσι η μείωση της απόδοσης του αντιδραστήρα PR, λόγω καταλυτικής απενεργοποίησης είναι εντονότερη από αυτή του αντιδραστήρα FR.

Η προσαρμογή επιλέγεται να γίνει στα δεδομένα του ισοζυγίου μάζας του εγχειριδίου της μονάδας (CD Tech Mass Balance), τα οποία παρέχονται από τον κατασκευαστή, λαμβάνοντας υπόψη την υφιστάμενη απενεργοποίηση του καταλύτη. Κατά τη διαδικασία προσαρμογής, απομονώνεται το κομμάτι της διεργασίας από τα αρχικά ρεύματα εισόδου (EtOH, LLCN, Σχήμα 6.2 α) μέχρι την έξοδο του αντιδραστήρα PR. Για τα δύο ρεύματα τροφοδοσίας εισάγονται οι τιμές μαζικής παροχής και σύστασης που ορίζει το εγχειρίδιο και προσομοιώνεται η λειτουργία του αντιδραστήρα με χρήση των βιβλιογραφικών κινητικών παραμέτρων. Στη συνέχεια, με δοκιμή και σφάλμα μεταβάλλεται η τιμή του προεκθετικού παράγοντα A, διαδοχικά για κάθε αντίδραση, έως ικανοποιητικής προσέγγισης των δεδομένων του εγχειριδίου για το ρεύμα εξόδου του αντιδραστήρα. Οι τελικές προσαρμοσμένες τιμές του A παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.7. Η προσέγγιση αξιολογείται μέσω σύγκρισης των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης και των δεδομένων του εγχειριδίου όσον αφορά στις περιεκτικότητες των αντιδρώντων και προϊόντων συστατικών στο ρεύμα εξόδου του αντιδραστήρα PR (Πίνακας 6.8).

Πίνακας 6.7: Προσαρμοσμένες τιμές προεκθετικού παράγοντα κινητικής σταθεράς σε σύγκριση με τις αντίστοιχες βιβλιογραφικές

Αντίδραση	A (kmol/s·kg _{cat})	
	Προσαρμογή	Βιβλιογραφία
2M1B= + ETOH ↔ TAEE	6.18E+11	2.15E-03
2M2B= + ETOH ↔ TAEE	7.00E+12	6.31E-04
2M1B= ↔ 2M2B=	2.20E+09	4.94E-04
iC4= + ETOH ↔ ETBE	1.74E+08	1.00E+17
2M1P= + ETOH ↔ THEE	1.02E+07	8.25E+07
2M2P= + ETOH ↔ THEE	7.00E+07	3.75E+09
C3M2P= + ETOH ↔ THEE	1.12E+07	5.22E+07
TEM2P= + ETOH ↔ THEE	2.71E+04	9.53E+07
2E1B= + ETOH ↔ THEE	5.39E+07	2.06E+08
2M2B= + H2O ↔ TAA	3.00E+06	3.89E-05
ETOH ↔ DEE + H2O	9.00E+09	2.43E-05

Πίνακας 6.8: Περιεκτικότητα μάζας αντιδρώντων και προϊόντων συστατικών στο ρεύμα εξόδου του PR

Συστατικό	%Μαζική σύσταση		
	Simulation	CD Tech Mass Balance	%ARD
2M1B=	0.86	0.87	1.2
2M2B=	8.44	8.80	4.1
REACTIVE C6s*	3.48	3.59	3.1
WATER	0.26	0.24	7.2
ETHANOL	9.43	9.69	2.6
iC4=	0.007	0.011	36.6
DEE	0.07	0.10	29.9
TAEE	13.49	13.11	2.9
THEE	1.72	1.55	11.1
TAA	1.01	1.12	10.2

*Ως «Reactive C6s» ορίζεται το σύνολο των ισομερών C6 ολεφινών (2M1P=, 2M2P=, CIS3M2P=, T3M2P= και 2E1B=) που αντιδρούν με την αιθανόλη προς παραγωγή THEE. Παρουσιάζονται αθροιστικά (άθροισμα συγκεντρώσεων), καθώς στο εγχειρίδιο δεν γίνεται διάκριση μεταξύ των συγκεκριμένων συστατικών στα δεδομένα σύστασης των ρευμάτων. Επίσης, στο εγχειρίδιο δεν δίνεται η περιεκτικότητα ETBE στα ρεύματα της διεργασίας, επομένως για την προσαρμογή συγκρίνεται μόνο η τιμή περιεκτικότητας του αντιδρώντος ισοβουτυλενίου (iC4=).

Ο υπολογισμός των επιμέρους μετατροπών των αντιδράσεων του συστήματος δεν είναι εφικτός μέσω των διαθέσιμων δεδομένων, καθώς πολλά συστατικά συμμετέχουν σε περισσότερες από μία αντιδράσεις. Έτσι, για την κινητική προσαρμογή ελέγχονται μόνο οι περιεκτικότητες των συστατικών στο ρεύμα εξόδου του PR. Όπως παρατηρείται στον Πίνακα 6.8, οι αποκλίσεις της προσομοίωσης, από τα δεδομένα του εγχειριδίου για τα συστατικά της κύριας αντίδρασης της διεργασίας (2M1B=,

2M2B=, ETOH, TAEΕ), είναι πολύ μικρές. Στις περιπτώσεις των iC4=, DEE, THEE και TAA, οι υψηλές τιμές σχετικής απόκλισης δεν είναι ανησυχητικές, καθώς αντιστοιχούν σε πολύ μικρές ποσότητες, όπως υποδεικνύεται από τις περιεκτικότητες των συγκεκριμένων συστατικών. Συμπερασματικά, η προσαρμογή κρίνεται ικανοποιητική για τη λειτουργία του πρώτου αντιδραστήρα (K-4901).

6.3 Σύγκριση αποτελεσμάτων προσομοιωτή με τα δεδομένα του εγχειριδίου CD Tech

Κατόπιν ολοκλήρωσης της διαδικασίας προσαρμογής, γίνεται προσομοίωση ολόκληρης της συνεχούς διεργασίας όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.1. Οι προσαρμοσμένες παράμετροι χρησιμοποιούνται για την προσομοίωση της λειτουργία και των δύο αδιαβατικών αντιδραστήρων (PR, FR), ενώ για τις αντιδράσεις της στήλης RD ορίζονται μόνο οι σταθερές ισορροπίας, όπως περιεγράφηκε στο Κεφάλαιο 5.2. Στον Πίνακα 6.9 παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα της προσομοίωσης σε σύγκριση με τα αντίστοιχα δεδομένα μαζικής σύστασης των ρευμάτων από το εγχειρίδιο. Για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων, γίνεται σύγκριση με τα δεδομένα του εγχειριδίου της μονάδας «CD Tech Mass Balance», τα οποία προέρχονται από προσομοίωση του κατασκευαστή (CD Tech), για την τυπική λειτουργία της διεργασίας. Όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο τα αρχικά ρεύματα τροφοδοσίας της διεργασίας εισάγονται στον προσομοιωτή σύμφωνα με τα δεδομένα του εγχειριδίου και για αυτό οι αποκλίσεις για τα ρεύματα αιθανόλης (ΕΤΟΗ) και ελαφριάς νάφθας καταλυτικής πυρόλυσης (LLCN) είναι μηδενικές. Όσον αφορά στις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας των ρευμάτων, οι τιμές που αναγράφονται στον Πίνακα 6.9 έχουν οριστεί ή έχουν προκύψει στην προσομοίωση και αντιστοιχούν σε ενδεικτικές τιμές από τα δεδομένα λειτουργίας της μονάδας. Δεν γίνεται σύγκριση, καθώς στο εγχειρίδιο δεν ορίζονται συγκεκριμένες τιμές πίεσης και θερμοκρασίας για κάθε ρεύμα.

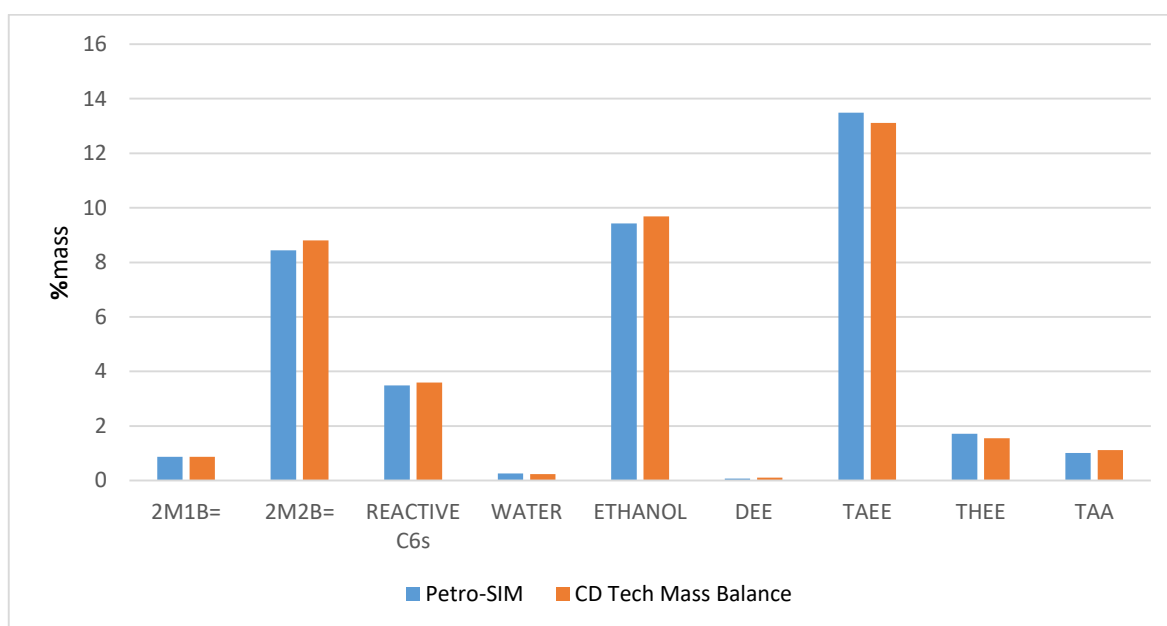
Πίνακας 6.9: Αναλυτική σύγκριση αποτελεσμάτων προσομοίωσης με τα δεδομένα του εγχειριδίου CD Tech

Stream Number Stream Name	106		203		204		205		206		214		207		208		209		210			
	EtOH	LLCN	PR FEED	PR EXIT	RD BOTTOM	RD DISTILLATE	FR EXIT	ETOH COLUMN FEED	RECOVERED ETHANOL	WATER RECYCLE	C5 RAFFINATE TO STORAGE											
P (bar)	5.6	5.6	5.6	5.6	4.5	4.2	7.2	5.8	1.6	5.8*	5.8											
T (°C)	28.5	33.0	52.0	66.6	138.2	69.3	54.6	44.0	78.9	44.4	44.5											
Comp %wt	Petro-SIM	CD Tech	Petro-SIM	CD Tech	Petro-SIM	CD Tech	Petro-SIM	CD Tech	Petro-SIM	CD Tech	Petro-SIM	CD Tech	Petro-SIM	CD Tech	Petro-SIM	CD Tech	Petro-SIM	CD Tech	Petro-SIM	CD Tech		
C2s & C3s	0.00	0.00	0.01	0.03	0.01	0.03	0.01	0.03	0.00	0.00	0.04	0.04	0.04	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.05
IC4=	0.00	0.00	0.15	0.15	0.13	0.13	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
NC4	0.00	0.00	0.56	0.56	0.47	0.47	0.47	0.47	0.00	0.00	0.83	0.83	0.83	0.83	0.01	0.00	0.09	0.00	0.00	0.00	0.90	0.90
NC4=	0.00	0.00	3.27	3.27	2.75	2.75	2.75	2.70	0.00	0.00	4.84	4.76	4.84	4.65	0.09	0.00	0.83	0.00	0.00	0.00	5.20	5.07
2M1B=	0.00	0.00	5.47	5.47	4.59	4.59	0.86	0.87	0.00	0.00	1.18	1.16	0.20	0.31	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.22	0.34
2M2B=	0.00	0.00	16.24	16.24	13.64	13.64	8.44	8.80	0.01	0.08	7.65	7.25	4.81	3.59	0.07	0.00	0.63	0.00	0.00	0.00	5.20	3.90
3M1B=	0.00	0.00	0.67	0.67	0.56	0.56	0.56	0.53	0.00	0.00	0.99	0.93	0.99	0.90	0.01	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00	1.07	0.98
C5 DIENES	0.00	0.00	0.04	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	0.00	0.00	0.06	0.06	0.06	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.06
IC5	0.00	0.00	26.42	26.43	22.19	22.19	22.19	22.19	0.00	0.01	39.09	39.09	39.09	39.09	0.01	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	42.65	42.56
NC5	0.00	0.00	3.37	3.37	2.83	2.83	2.83	2.83	0.01	0.02	4.98	4.97	4.98	4.97	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	5.43	5.41
1C5=	0.00	0.00	10.00	10.00	8.40	8.40	8.40	8.26	0.00	0.01	14.79	14.54	14.79	14.44	0.02	0.00	0.19	0.00	0.00	0.00	16.13	15.72
T-2-C5=	0.00	0.00	2.00	2.00	1.68	1.68	1.68	1.74	0.00	0.01	2.96	3.06	2.96	3.10	0.03	0.00	0.26	0.00	0.00	0.00	3.20	3.38
C-2-C5=	0.00	0.00	2.00	2.00	1.68	1.68	1.68	1.72	0.00	0.02	2.96	3.02	2.96	3.06	0.03	0.00	0.26	0.00	0.00	0.00	3.20	3.33
CYC-C5=/CYC-C5 REACTIVE	0.00	0.00	3.31	3.31	2.78	2.78	2.78	2.78	0.15	1.64	4.78	3.64	4.78	3.64	0.01	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	5.21	3.97
C6s	0.00	0.00	5.47	5.47	4.59	4.59	3.48	3.59	7.91	8.22	0.00	0.07	0.00	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08
C6 PARAFFINS	0.00	0.00	17.60	17.61	14.78	14.79	14.78	14.79	29.18	27.67	3.82	4.98	3.82	4.98	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.17	5.42
C6 OLEFINS	0.00	0.00	3.07	3.08	2.58	2.59	2.58	2.59	5.67	5.81	0.22	0.13	0.22	0.13	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.24	0.15
C7s+	0.00	0.00	0.30	0.30	0.25	0.25	0.25	0.25	0.58	0.58	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
WATER	2.61	2.61	0.03	0.00	0.44	0.44	0.26	0.24	0.00	0.00	0.47	0.41	0.30	0.29	85.91	89.81	5.63	8.22	95.99	99.997	0.07	0.03
ETHANOL	97.32	97.32	0.00	0.00	15.57	15.57	9.43	9.69	1.76	0.90	10.20	10.70	8.09	7.88	13.06	10.17	91.17	91.55	3.26	0.00	0.26	0.01
DEE	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.10	0.00	0.00	0.13	0.32	0.16	0.34	0.01	0.00	0.11	0.00	0.00	0.00	0.17	0.37
TAE	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	13.49	13.11	47.78	48.56	0.00	0.02	5.20	7.03	0.06	0.00	0.57	0.00	0.00	0.00	5.62	7.66
THEE	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.72	1.55	4.21	3.58	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TAA	0.07	0.07	0.00	0.00	0.01	0.01	1.01	1.12	2.22	2.89	0.00	0.00	0.85	0.59	0.67	0.03	0.00	0.23	0.75	0.00	0.93	0.63
Total, kg/hr	8550	8550	44860	44860	53410	53410	53410	53410	23090	23089	30320	30321	30320	30321	23420	23493	2611	2609	20880	20884	27780	27848

*Οι συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας του ρεύματος 209, (Πίνακας 6.9) αναφέρονται στο στάδιο εισόδου του στη στήλη εκχύλισης N-4905, αφού έχει περάσει από την αντλία J-4907 και τον εναλλάκτη M-4913/14.

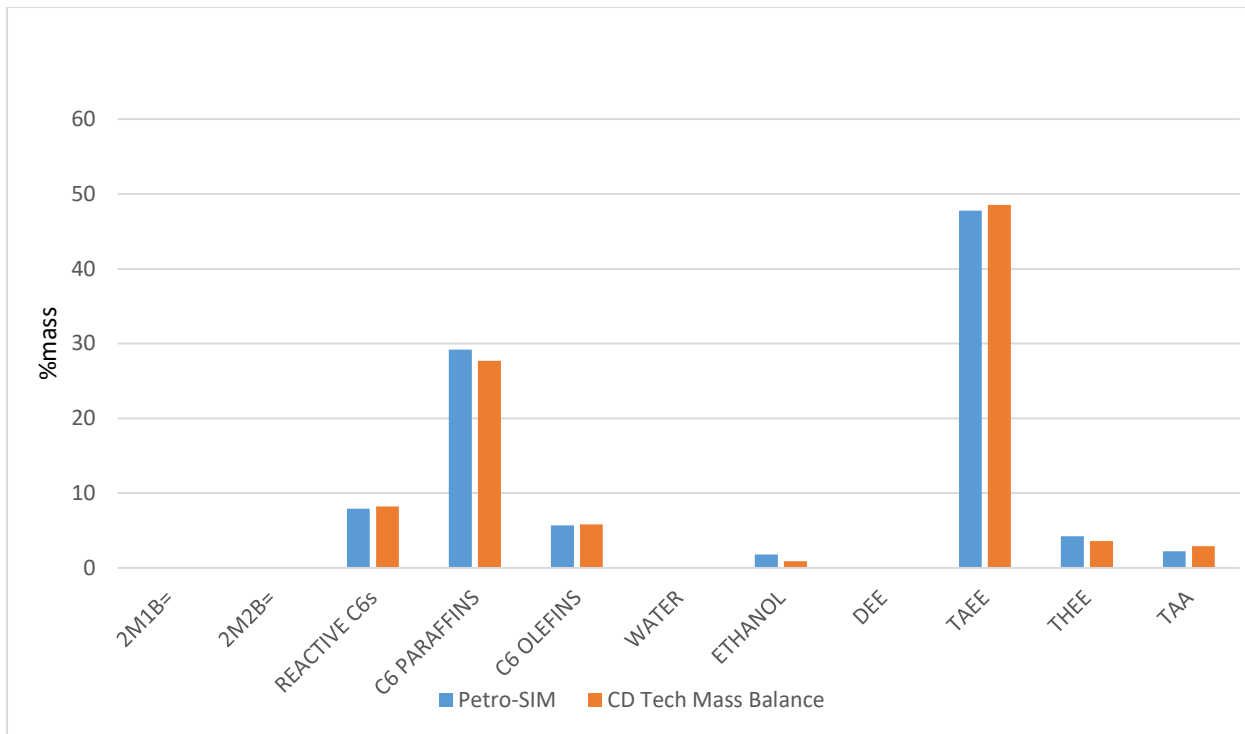
6.3.1 Γραφική σύγκριση αποτελεσμάτων προσομοίωσης με τα δεδομένα CD Tech

Για την πιο εύστοχη σύγκριση και αξιολόγηση των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης, γίνεται γραφική αναπαράσταση των μαζικών περιεκτικότητων των ρευμάτων της διεργασίας, σε συστατικά που συμμετέχουν στις αντιδράσεις:

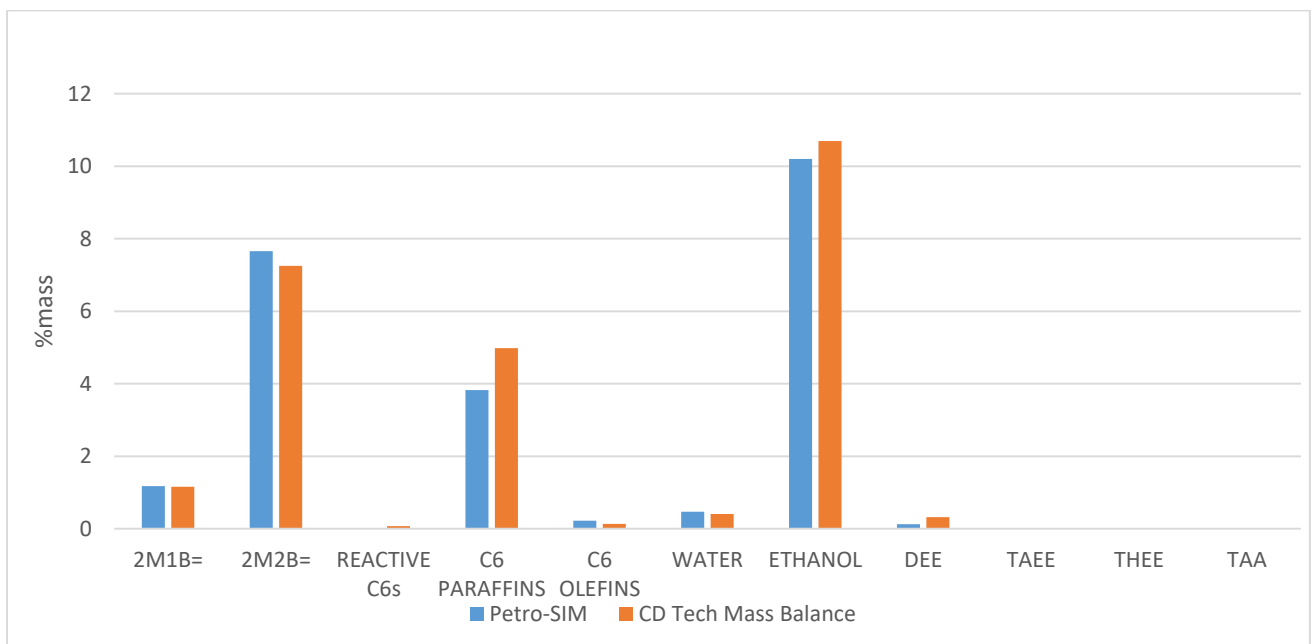


Διάγραμμα 6.1: Μαζική περιεκτικότητα αντιδρώντων και προϊόντων συστατικών στο ρεύμα εξόδου (204) του αντιδραστήρα PR (K-4901)

Όπως αποτυπώνεται στο Διάγραμμα 6.1, η προσομοίωση δίνει πολύ καλά αποτελέσματα, όσον αφορά τη λειτουργία του αρχικού αδιαβατικού αντιδραστήρα K-4901 (PR), πράγμα το οποίο είναι αναμενόμενο δεδομένης της προσαρμογής των κινητικών παραμέτρων στα δεδομένα του εγχειριδίου.



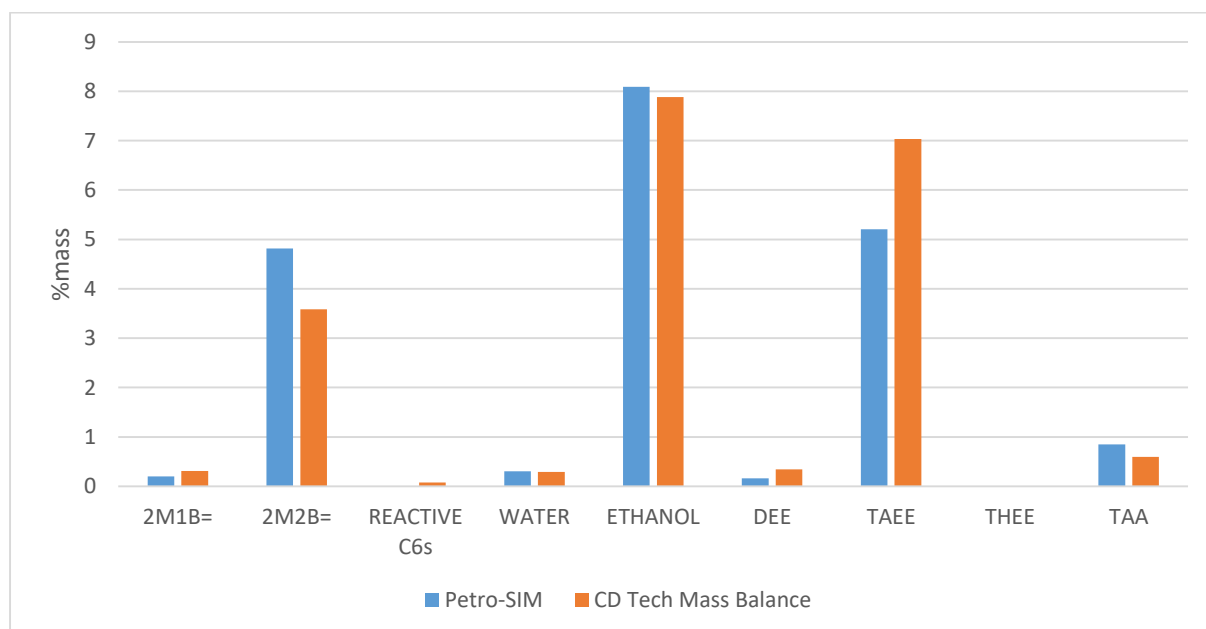
Διάγραμμα 6.2: Μαζική περιεκτικότητα συστατικών στο ρεύμα πυθμένα (205) της στήλης RD (N-4903/4)



Διάγραμμα 6.3: Μαζική περιεκτικότητα συστατικών στο ρεύμα κορυφής (206) της στήλης RD (N-4903/4)

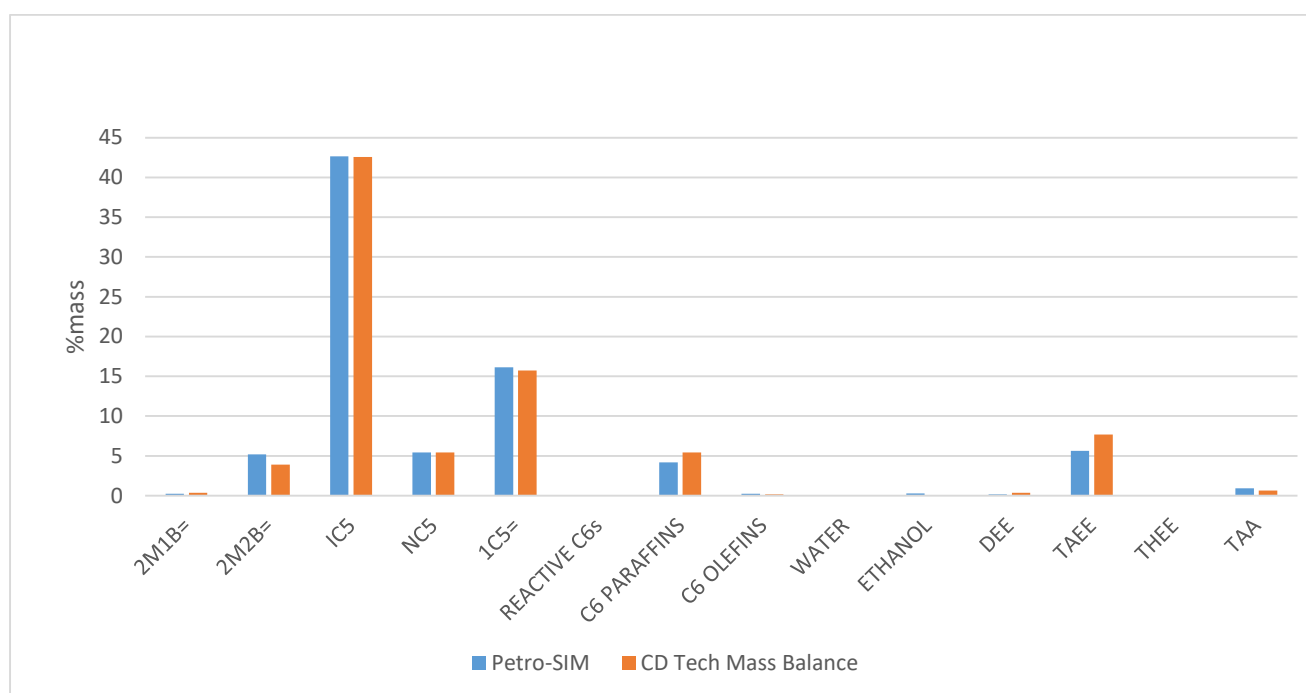
Στα Διαγράμματα 6.2 και 6.2 παρατηρούνται χαμηλές αποκλίσεις για τα ρεύματα κορυφής και πυθμένα της στήλης RD. Από τα δεδομένα του Πίνακα 6.9, για την προσομοίωση υπολογίζεται αύξηση της συνολικής ποσότητας TAAEE στο ρεύμα πυθμένα της στήλης, σε σχέση με την έξοδο του πρώτου αντιδραστήρα (κατά περίπου 3827 kg/h), άρα επαληθεύεται η περαιτέρω παραγωγή TAAEE στην στήλη RD. Έτσι, δεδομένων και των αμελητέων αποκλίσεων για τα αντιδρώντα συστατικά

2M1B=, 2M2B= και ΕΤΟΗ, εξάγεται το συμπέρασμα ότι τα δεδομένα ισορροπίας (K_{eq}) που χρησιμοποιήθηκαν κατά την εισαγωγή των αντιδράσεων της στήλης, επαρκούν για την περιγραφή των αντιδράσεων αιθεροποίησης των ισοαμυλενίων στη στήλη. Επίσης, όπως είναι αναμενόμενο δεν σημειώνεται ουσιαστική παραγωγή THEE στην στήλη και όλη η ποσότητα δραστικών ολεφινών (Reactive C6s) παραλαμβάνεται στον πυθμένα μαζί με τα βαρύτερα συστατικά. Αξιοσημείωτη είναι η παρουσία σημαντικής ποσότητας παραφινών (C6 PARAFFINS) στην κορυφή της στήλης, η οποία προβλέπεται τόσο από την προσομοίωση στο Petro-SIM όσο και από τη CD-Tech. Οι παραφίνες C6 ανήκουν στα βαρύτερα συστατικά του μίγματος τροφοδοσίας και αναμένεται να καταλήγουν εξ' ολοκλήρου στον πυθμένα. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, οι απώλειες προς την κορυφή ενδέχεται να οφείλονται στο ισοζύγιο μάζας που ορίζεται (σύμφωνα με τις μαζικές ροές του εγχειριδίου) για τα ρεύματα εξόδου της στήλης, το οποίο περιορίζει τη συνολική μαζική παροχή του ρεύματος πυθμένα με αποτέλεσμα μια ποσότητα βαρύτερων συστατικών να καταλήγει στην κορυφή. Ο συγκεκριμένος συλλογισμός επιβεβαιώνεται όταν με αύξηση της μαζικής ροής (kg/h) του ρεύματος πυθμένα, προβλέπεται μηδενική απώλεια C6 παραφινών στην κορυφή. Συμπερασματικά, η συγκεκριμένη αστοχία δεν οφείλεται σε αδυναμία πρόβλεψης του μοντέλου, αλλά στη ρύθμιση των παραμέτρων σύγκλισης της στήλης. Αναφορικά με την παραγωγή αλκοόλης TAA, από τα αποτελέσματα της προσομοίωσης υπολογίζεται μικρή κατανάλωση TAA σε αντίθεση με τη μικρή παραγωγή που προβλέπεται από τη CD Tech. Αυτό ενδέχεται να οφείλεται στην απουσία της αντίδρασης ισομερισμού των ισοαμυλενίων, κατά τη προσομοίωση της στήλης, η οποία επηρεάζει, σε μικρό βαθμό, την ποσότητα 2M2B=, και κατ' επέκταση επιφέρει μετατόπιση της ισορροπίας της αντίδρασης παραγωγής TAA προς τα πίσω. Επίσης, στην προσομοίωση δεν πραγματοποιείται περεταίρω παραγωγή DEE, καθώς η συγκεκριμένη αντίδραση παραλείπεται από τη στήλη RD για λόγους σύγκλισης. Όπως αποτυπώνεται στα διαγράμματα οι αποκλίσεις TAA και DEE είναι αμελητέες.

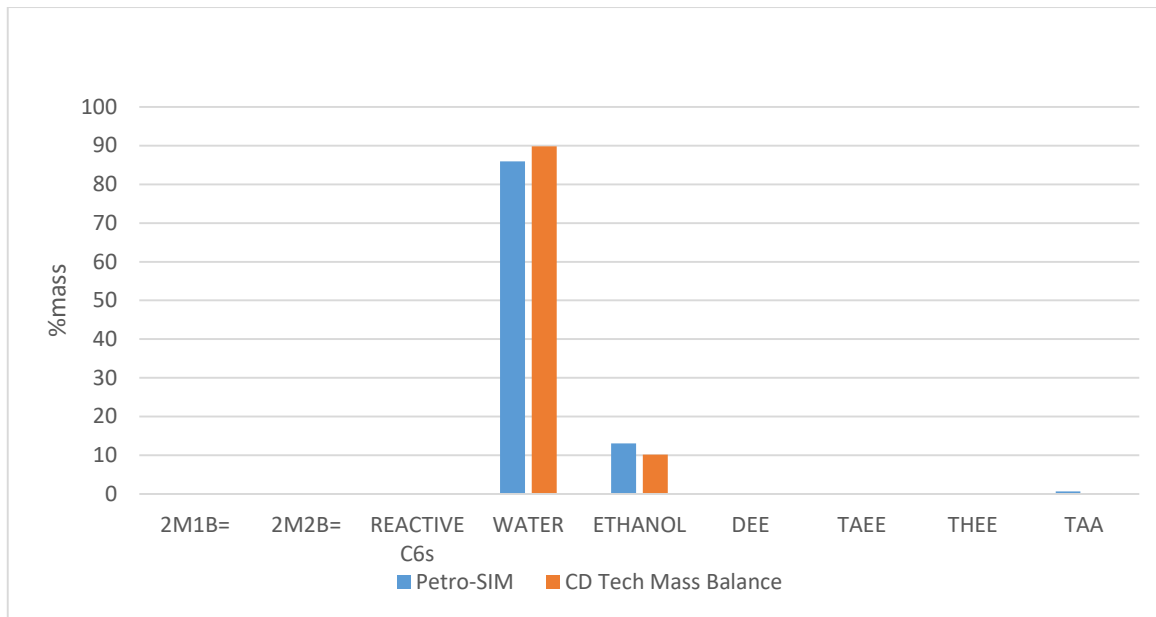


Διάγραμμα 6.4: Μαζική περιεκτικότητα αντιδρώντων και προϊόντων συστατικών στο ρεύμα εξόδου (214) του αντιδραστήρα FR (K-4902)

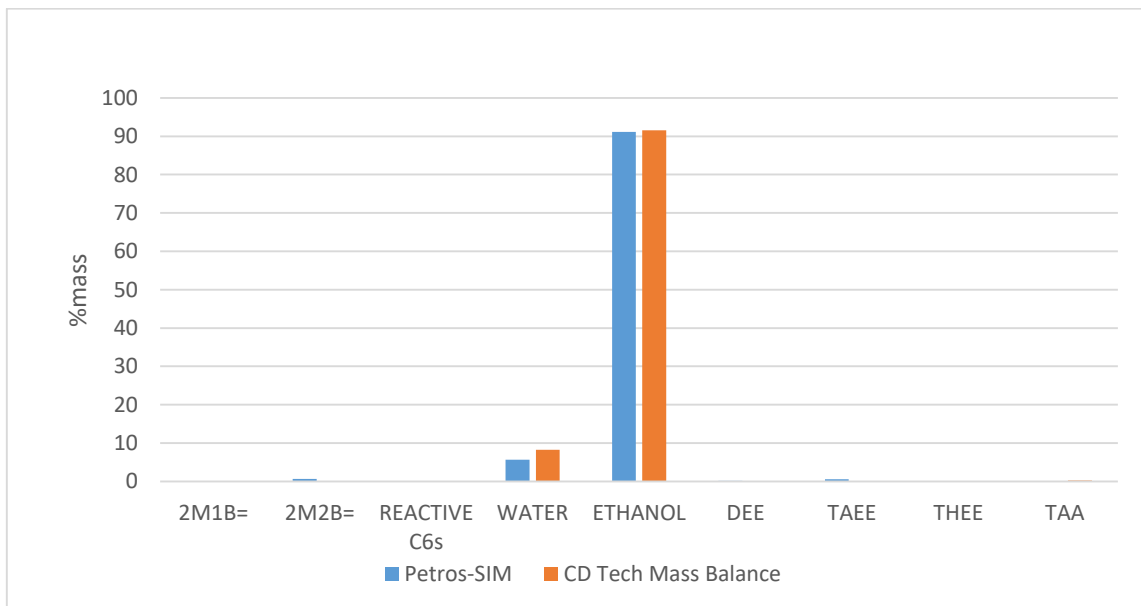
Από τη σύγκριση των ρευμάτων εξόδου του αντιδραστήρα FR (Διάγραμμα 6.4), προκύπτουν σημαντικές αποκλίσεις στην περιεκτικότητα αντιδρώντος 2M2B= και προϊόντος TAEΕ. Είναι σαφές ότι η προσομοίωση δίνει χαμηλότερη παραγωγή TAEΕ από αυτή που δίνεται από την CD Tech, στον δεύτερο αδιαβατικό αντιδραστήρα. Η συγκεκριμένη απόκλιση είναι αναμενόμενη και αποδίδεται στην χρήση των κινητικών παραμέτρων που προέκυψαν κατά την προσαρμογή στον αντιδραστήρα PR. Όπως εξηγείται στο Κεφάλαιο 6.2, ο καταλύτης του αντιδραστήρα PR έχει υποστεί απενεργοποίηση, με αποτέλεσμα οι προσαρμοσμένες παράμετροι να αντιστοιχούν σε κινητική μειωμένης απόδοσης. Έτσι, η εισαγωγή τους στον αντιδραστήρα FR, ο οποίος διαθέτει «λιγότερα απενεργοποιημένο» καταλύτη, οδηγεί σε υποτίμηση της απόδοσής του κατά την προσομοίωση. Η μειωμένη απόδοση του αντιδραστήρα είναι εμφανής για τις αντιδράσεις αιθεροποίησης των ισοαμλενίων. Ωστόσο, όπως παρατηρείται και στο διάγραμμα, η μειωμένη κατανάλωση 2M2B= συνεπάγεται αύξηση της παραγόμενης ποσότητας TAA λόγω μετατόπισης της ισορροπίας της αντίδρασης 10 (Πίνακας 5.1).



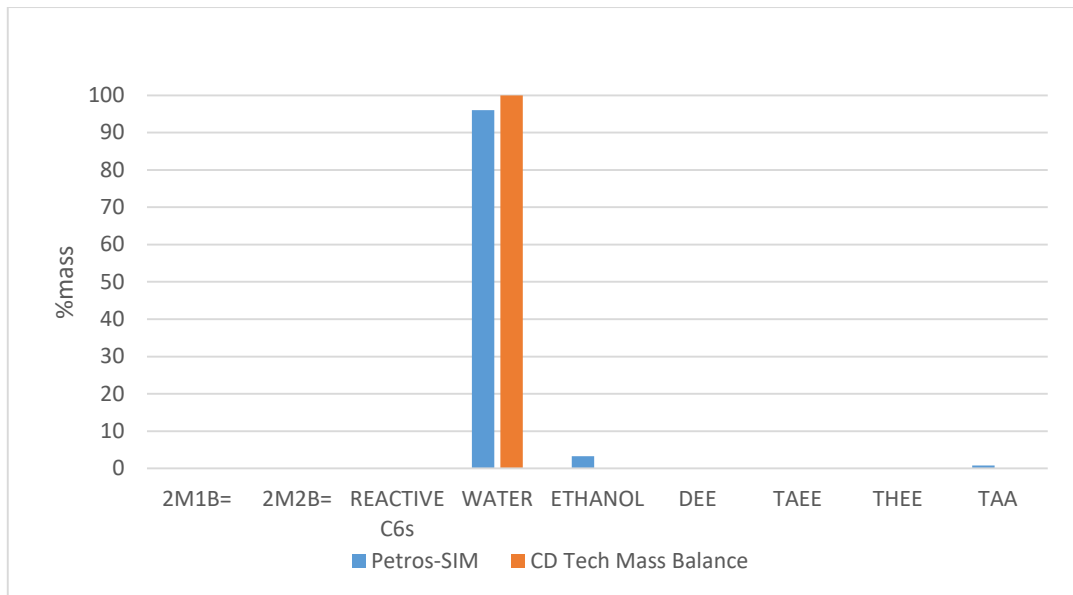
Διάγραμμα 6.5: Μαζική περιεκτικότητα συστατικών στο ρεύμα κορυφής (210) της στήλης εκχύλισης (N-4905)



Διάγραμμα 6.6: Μαζική περιεκτικότητα συστατικών στο ρεύμα εισόδου (207) της στήλης κλασμάτωσης της αιθανόλης (N-4906)



Διάγραμμα 6.7: Μαζική περιεκτικότητα συστατικών στο ρεύμα κορυφής (208) της στήλης κλασμάτωσης της αιθανόλης (N-4906)



Διάγραμμα 6.8: Μαζική περιεκτικότητα συστατικών στο ρεύμα πυθμένα (209) της στήλης κλασμάτωσης της αιθανόλης (N-4906)

Όπως παρατηρείται στα Διαγράμματα 6.5-6.8 η προσομοίωση δίνει καλά αποτελέσματα για τα δύο τελικά στάδια διαχωρισμού της διεργασίας. Στο ρεύμα κορυφής (210) της στήλης εκχύλισης N-4905 σημειώνονται μικρές αποκλίσεις στις περιεκτικότητες των συστατικών με εξαίρεση τα 2M2B=, TAEЕ και C6 Paraffins, οι οποίες δεν σχετίζονται με την προσομοίωση της εκχύλισης και μεταφέρονται από τα προηγούμενα στάδια της διεργασίας. Η ελαφρώς αυξημένη περιεκτικότητα αιθανόλης στο ρεύμα πυθμένα (207) της στήλης οφείλεται στο νερό ανακυκλοφορίας από τη στήλη κλασμάτωσης N-4906. Αν και δεν διατίθενται δεδομένα ανάλυσης χρωματογραφίας για τα ρεύματα 207, 208 και 209 από τη λειτουργία της μονάδας, είναι δεδομένο ότι η καθαρότητα της ανακτώμενης αιθανόλης από τη στήλη N-4906, περιορίζεται από το σχηματισμό αζεοτρόπου μεταξύ των δύο συστατικών. Το ζήτημα διαχωρισμού των δύο συστατικών στο τέλος της διεργασίας μελετάται αναλυτικά στο Κεφάλαιο 6.6.

6.3.2 Μετατροπή Ισοαμυλενίων

Ο βασικός στόχος της διεργασίας είναι η παραγωγή αιθέρα TAEЕ και συνεπώς η συνολική μετατροπή των ισοαμυλενίων (2M1B=, 2M2B=) προς TAEЕ αποτελεί σημαντικό κριτήριο αξιολόγησης. Ο υπολογισμός της μετατροπής γίνεται με δύο τρόπους. Ο πρώτος τρόπος υπολογισμού βασίζεται στη σχέση 6.3.1:

$$\% \text{ Μετατροπή } IA = \left| \frac{\frac{IA_{in}}{IC5_{in}} - \frac{IA_{out}}{IC5_{out}}}{\frac{IA_{in}}{IC5_{in}}} \right| * 100 \quad (6.3.1)$$

Όπου IA και IC5, η κατά βάρος περιεκτικότητα ισοαμυλενίων και αδρανούς ισοπεντανίου αντίστοιχα στα ρεύματα εισόδου και εξόδου. Το ισοπεντάνιο επιλέγεται για τον υπολογισμό της μετατροπής, διότι συνιστά ένα αδρανές συστατικό που έχει την ίδια τάση ατμών με τα ισοαμυλένια και συνεπώς η περιεκτικότητά του αντιστοιχεί σε μια σταθερή ποσότητα που «ακολουθεί» τα ισοαμυλένια σε όλα τα στάδια της διεργασίας.

Ο δεύτερος τρόπος εκτίμησης της μετατροπής προκύπτει από την % μεταβολή της ποσότητας μάζας ισοαμλενίων, μεταξύ εισόδου και εξόδου κάθε σταδίου:

$$\% \text{ Μετατροπή } IA = \frac{IA_{in} * Q_{in} - IA_{out} * Q_{out}}{IA_{in} * Q_{in}} * 100 \quad (6.3.2)$$

Όπου IA η μαζική περιεκτικότητα ισοαμλενίων και Q η ροή μάζας του αντίστοιχου ρεύματος της διεργασίας.

Στην προκειμένη περίπτωση και οι δύο τρόποι υπολογισμού δίνουν ακριβώς τις ίδιες τιμές μετατροπής. Ωστόσο, όπως φαίνεται στο επόμενο κεφάλαιο, οι δύο προσεγγίσεις δεν συμφωνούν στον υπολογισμό της μετατροπής IA από βιομηχανικά δεδομένα, λόγω αποκλίσεων στις ενδείξεις των ροομέτρων της διεργασίας του διυλιστηρίου.

Πίνακας 6.10: %Μετατροπή ισοαμλενίων ανά στάδιο διεργασίας

	%Μετατροπή IA		
	Petro-SIM	CD Tech Mass Balance	ARD %
PR	49.0	46.9	4.4
RD	46.1	50.6	8.9
FR	43.2	53.7	19.6
Total	84.6	87.9	3.8

Οι τιμές μετατροπής που παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.10 επαληθεύουν τα συμπεράσματα που προέκυψαν κατά τον σχολιασμό των διαγραμμάτων (Διαγράμματα 6.1-6.8). Αν και η απόκλιση που σημειώνεται στην μετατροπή της στήλης RD είναι αισθητή και στον αντιδραστήρα FR είναι αρκετά υψηλή, φαίνεται ότι η συνολική μετατροπή ισοαμλενίων στη διεργασία δεν αποκλίνει σημαντικά. Αυτό αποδίδεται στο γεγονός ότι το μεγαλύτερο μέρος της παραγωγής TΑΕΕ πραγματοποιείται στον αρχικό αδιαβατικό αντιδραστήρα. Έτσι η σχετικά μικρή θετική απόκλιση στον αντιδραστήρα PR, μειώνει κατά πολύ την επίδραση των αρνητικών αποκλίσεων των επόμενων δύο σταδίων. Σημειώνεται ότι ένα μέρος της ποσότητας 2M2B= καταναλώνεται για την παραγωγή TAA, ωστόσο η ποσότητα αλκοόλης που προκύπτει στα ρεύματα της διεργασίας είναι αμελητέα σε σχέση με την παραγωγή TΑΕΕ. Επομένως, η μετατροπή ισοαμλενίων που υπολογίζεται είναι ενδεικτική της παραγωγής TΑΕΕ στη διεργασία.

6.4 Σύγκριση αποτελεσμάτων προσομοιωτή με βιομηχανικά δεδομένα ΕΛΠΕ (20/5/2020)

Παρακάτω παρουσιάζεται η σύγκριση των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης με τα δεδομένα πεδίου των ΕΛΠΕ για τη λειτουργία της μονάδας στις 20/5/2020. Ακολουθώντας την ίδια μεθοδολογία με το προηγούμενο case, για την προσομοίωση ορίζονται τα ρεύματα τροφοδοσίας ελαφριάς νάφθας και αιθανόλης σύμφωνα με τα βιομηχανικά δεδομένα. Για το αρχικό ρεύμα αιθανόλης τα διαθέσιμα δεδομένα ορίζουν περιεκτικότητα νερού ίση με 0.7% κ.β. Η κινητική των αντιδράσεων για τους PR και FR προσδιορίζεται και πάλι μέσω των προσαρμοσμένων παραμέτρων (Πίνακας 6.7). Επίσης, στην προσομοίωση ρυθμίζονται οι παράμετροι λειτουργίας του εξοπλισμού έτσι ώστε η πίεση και η θερμοκρασία των ρευμάτων που προκύπτουν να είναι αντίστοιχη των ενδείξεων των μετρητικών οργάνων πεδίου της μονάδας. Στον Πίνακα 6.11 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προσομοίωσης σε σύγκριση με τα πραγματικά ρεύματα της διεργασίας. Συγκεκριμένα γίνεται σύγκριση με τα βιομηχανικά ρεύματα για τα οποία συλλέγονται δείγματα προς

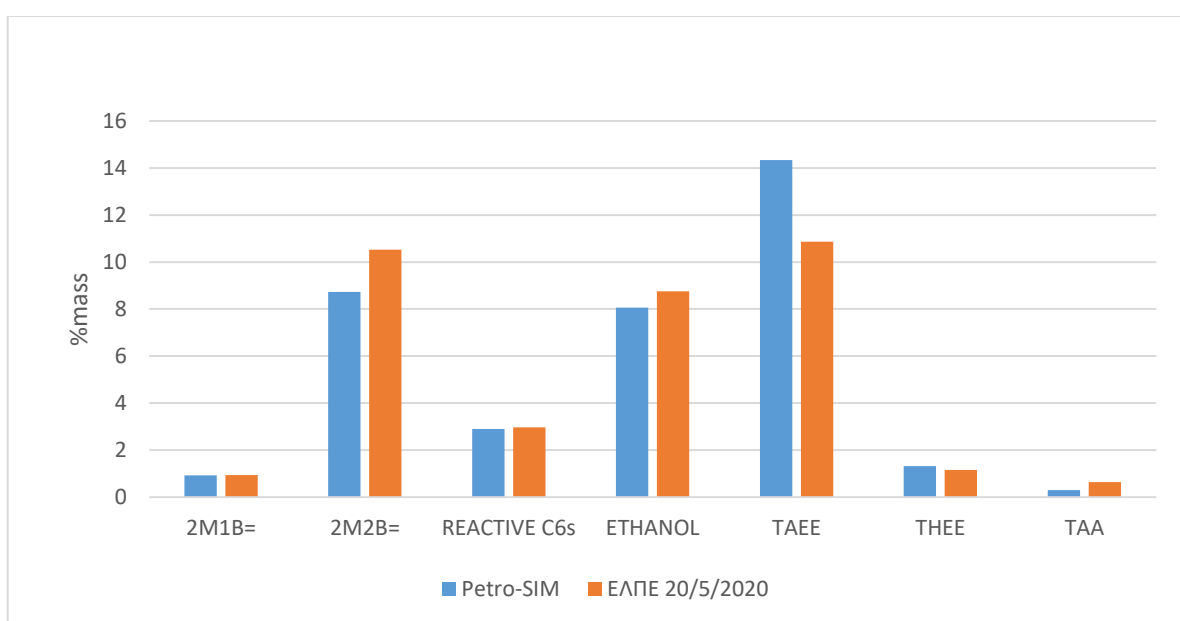
ανάλυση κατά τη λειτουργία της μονάδας, ώστε να παρέχονται τα απαραίτητα δεδομένα σύστασης. Σημειώνεται ότι η ανάλυση αέριας χρωματογραφίας (GC) που πραγματοποιείται στο χημείο του διυλιστηρίου δεν έχει τη δυνατότητα ανίχνευσης της περιεκτικότητας νερού και DEE στα δείγματα των ρευμάτων.

Πίνακας 6.11: Αναλυτική σύγκριση αποτελεσμάτων προσομοίωσης με βιομηχανικά δεδομένα των ΕΛΠΕ από τις 20/5/2020

Stream Number	106		203		204		205		206		210			
Stream Name	EtOH		LLCN		PR FEED		PR EXIT		RD DISTILLATE		C5 RAFFINATE TO STORAGE			
P (bar)	5.6		5.6		5.6		5.6		4.5		4.2		5.8	
T (°C)	28.5		33.0		52.9		66.5		128.8		71.0		47.8	
Comp %wt	Petro-SIM	ΕΛΠΕ (20/5/2020)	Petro-SIM	ΕΛΠΕ (20/5/2020)	Petro-SIM	ΕΛΠΕ (20/5/2020)	Petro-SIM	ΕΛΠΕ (20/5/2020)	Petro-SIM	ΕΛΠΕ (20/5/2020)	Petro-SIM	ΕΛΠΕ (20/5/2020)		
C2s & C3s	0	0	0.04	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	0.00	0.00	0.06	0.05	0.07	0.04
IC4=	0	0	0.11	0.11	0.09	0.09	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
NC4	0	0	0.51	0.51	0.44	0.44	0.44	0.45	0.00	0.00	0.82	0.83	0.87	0.84
NC4=	0	0	3.18	3.18	2.72	2.72	2.72	2.77	0.00	0.00	5.11	5.11	5.32	5.20
2M1B=	0	0	5.42	5.42	4.64	4.63	0.93	0.94	0.05	0.12	1.09	1.44	0.24	0.45
2M2B=	0	0	16.25	16.25	13.90	13.89	8.72	10.52	1.52	0.55	7.10	7.40	4.34	5.34
3M1B=	0	0	0.61	0.61	0.52	0.52	0.52	0.53	0.00	0.00	0.98	0.97	1.04	1.06
C5 DIENES	0	0	0.02	0.94	0.02	0.80	0.02	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.03	0.00
IC5	0	0	29.47	29.46	25.19	25.19	25.19	25.71	0.15	0.00	47.22	47.43	50.66	50.81
NC5	0	0	3.70	3.70	3.16	3.16	3.16	3.22	0.49	0.00	5.52	6.17	5.92	6.59
1C5=	0	0	1.18	1.18	1.01	1.01	1.01	1.01	0.01	0.00	1.89	1.86	2.02	2.04
T-2-C5=	0	0	8.44	8.44	7.22	7.22	7.22	7.36	1.05	0.01	12.64	13.81	13.38	14.94
C-2-C5=	0	0	3.28	3.28	2.81	2.80	2.81	2.85	0.52	0.02	4.82	5.28	5.10	5.67
CYC-C5=/CYC-C5	0	0	4.32	4.32	3.69	3.69	3.69	3.45	5.07	5.00	2.48	1.85	2.66	1.76
REACTIVE C6s	0	0	4.38	3.47	3.75	2.97	2.89	2.97	6.13	6.19	0.00	0.00	0.00	0.00
C6 PARAFFINS	0	0	16.37	16.29	13.99	13.93	13.99	13.97	29.61	29.35	0.26	0.03	0.28	0.01
C6 OLEFINS	0	0	2.39	2.11	2.04	1.80	2.04	2.02	4.32	4.12	0.05	0.00	0.05	0.00
C7s+	0	0	0.23	0.00	0.20	0.00	0.20	0.37	0.42	0.73	0.00	0.00	0.00	0.00
WATER	0.7	0.7	0.00	-	0.10	0.10	0.06	-	0.00	-	0.12	-	0.14	-
ETHANOL	99.3	99.3	0.00	0.00	14.40	14.40	8.06	8.75	0.00	0.23	9.50	7.59	1.00	1.26
DEE	0	0	0.00	-	0.00	-	0.09	-	0.00	-	0.17	-	0.24	-
TAAE	0	0	0.00	0.00	0.00	0.00	14.33	10.86	46.76	48.29	0.00	0.01	6.41	3.14
THEE	0	0	0.00	0.00	0.00	0.00	1.32	1.16	2.91	2.71	0.00	0.04	0.00	0.01
TAA	0	0	0.00	0.02	0.00	0.02	0.30	0.64	0.63	1.42	0.00	0.00	0.08	0.60
Total, kg/hr	6740	6740	39740	39740	46480	46480	46480	42684	21750	22391	24730	26325	23040	22228

Στον Πίνακα 6.11 παρατηρούνται διαφορές στις μαζικές ροές των ρευμάτων τις διεργασίες μετά την έξοδο του πρώτου αδιαβατικού αντιδραστήρα (PR). Ειδικότερα, φαίνεται ότι δεν επαληθεύεται το ισοζύγιο μάζας για τα βιομηχανικά ρεύματα, πράγμα το οποίο οφείλεται σε σφάλμα των ενδείξεων των ροομέτρων της μονάδας. Στην πραγματικότητα, οι τιμές των μαζικών παροχών των βιομηχανικών ρευμάτων αποτελούν τη μέση τιμή των ενδείξεων των μετρητικών οργάνων για την ημερήσια λειτουργία της μονάδας. Έτσι, δεδομένων των διακυμάνσεων στις ροές τροφοδοσίας είναι αναμενόμενο να σημειώνονται αποκλίσεις όσον αφορά το ισοζύγιο μάζας των ρευμάτων διυλιστηρίου.

6.4.1 Γραφική σύγκριση αποτελεσμάτων προσομοίωσης με τα βιομηχανικά δεδομένα ΕΛΠΕ (20/5/2020)



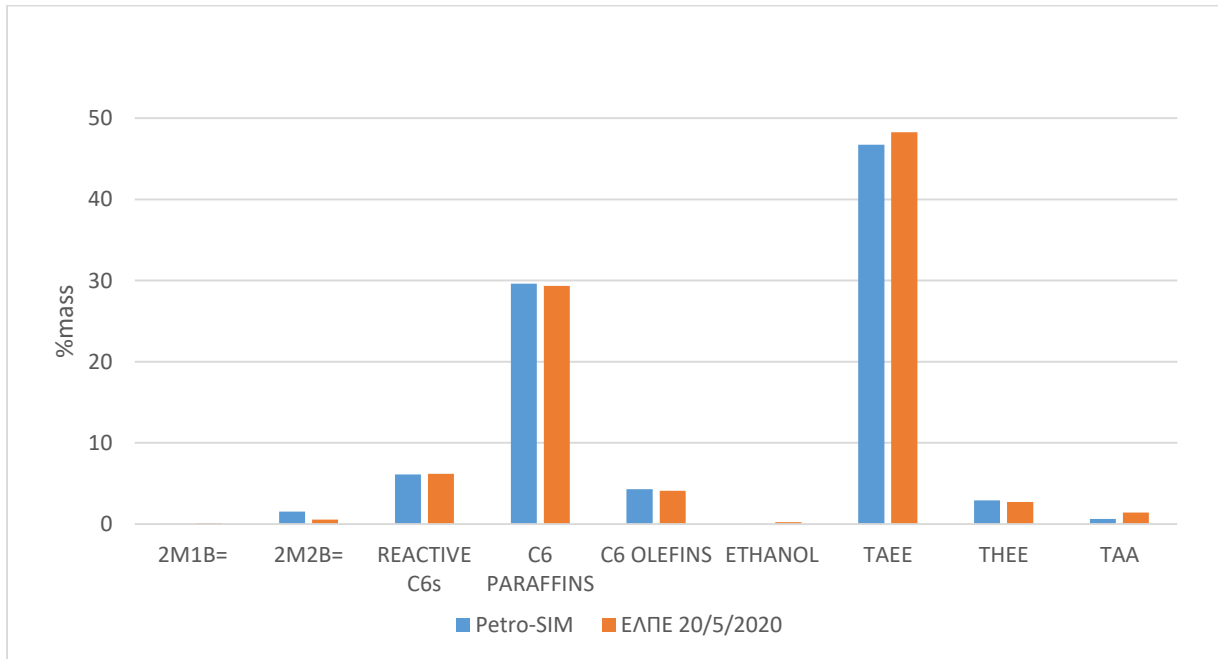
Διάγραμμα 6.9: Μαζική περιεκτικότητα αντιδρώντων και προϊόντων συστατικών στο ρεύμα εξόδου (204) του αντιδραστήρα PR (K-4901)

Από το Διάγραμμα 6.9 είναι σαφές ότι το μοντέλο προσομοίωσης προβλέπει υψηλότερη κατανάλωση 2M2B= προς παραγωγή TAEΕ, από την πραγματική. Η συγκεκριμένη απόκλιση μπορεί να οφείλεται σε 2 παράγοντες:

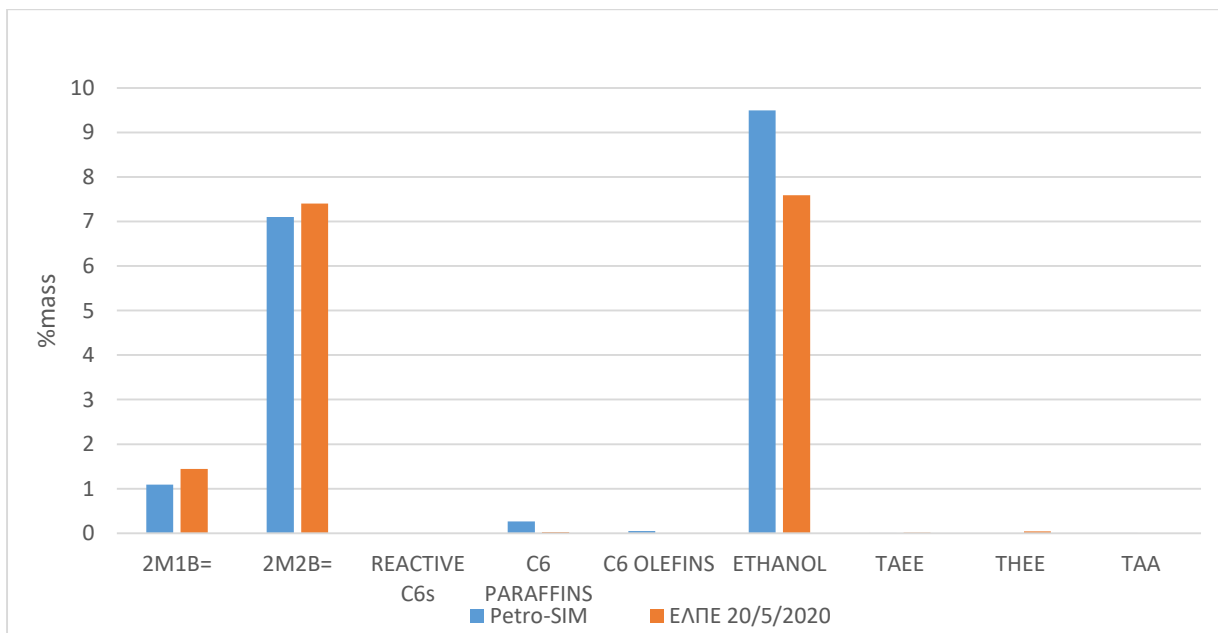
1. Απόκλιση των δεδομένων του εγχειριδίου CD Tech Mass Balance από την πραγματική λειτουργία της μονάδας
2. Περαιτέρω καταλυτική απενεργοποίηση κατά τη λειτουργία της μονάδας.

Όσον αφορά στον πρώτο πιθανό παράγοντα, τα δεδομένα στα οποία βασίστηκε ο προσαρμογή των κινητικών παραμέτρων συνιστούν αποτελέσματα προσομοίωσης της CD Tech. Ως εκ τούτου, αντιστοιχούν στην προβλεπόμενη λειτουργία της μονάδας σύμφωνα με τις κατασκευαστικές προδιαγραφές της, αλλά όχι απαραίτητα στην πραγματική. Η δεύτερη εξήγηση, αφορά στη μείωση της ενεργότητας του καταλύτη του αντιδραστήρα PR από την έναρξη της λειτουργίας της μονάδας προς παραγωγή, TAEΕ μέχρι την ημερομηνία λειτουργίας που εξετάζεται. Η παραγωγή TAEΕ στη μονάδα U-4900 ξεκίνησε στις αρχές του έτους 2020, επομένως στο διάστημα λειτουργίας της μέχρι

τις 20/5/2020, ο καταλύτης ενδέχεται να απενεργοποιήθηκε περαιτέρω. Η καταλυτική απενεργοποίηση σε αυτό το σχετικά μικρό χρονικό διάστημα θα μπορούσε να οφείλεται σε παροδικά αυξημένη περιεκτικότητα διενίων στο ρεύμα τροφοδοσίας ελαφριάς νάφθας ή σε αυξημένη ποσότητα νερού στο ρεύμα αιθανόλης. Σε κάθε περίπτωση, η αυξημένη κατανάλωση 2M2B= προς παραγωγή ΤΑΕΕ φαίνεται να επηρεάζει και την ισορροπία της αντίδρασης παραγωγής αλκοόλης ΤΑΑ, η ποσότητα της οποίας είναι ελαφρώς μειωμένη στην έξοδο του PR.

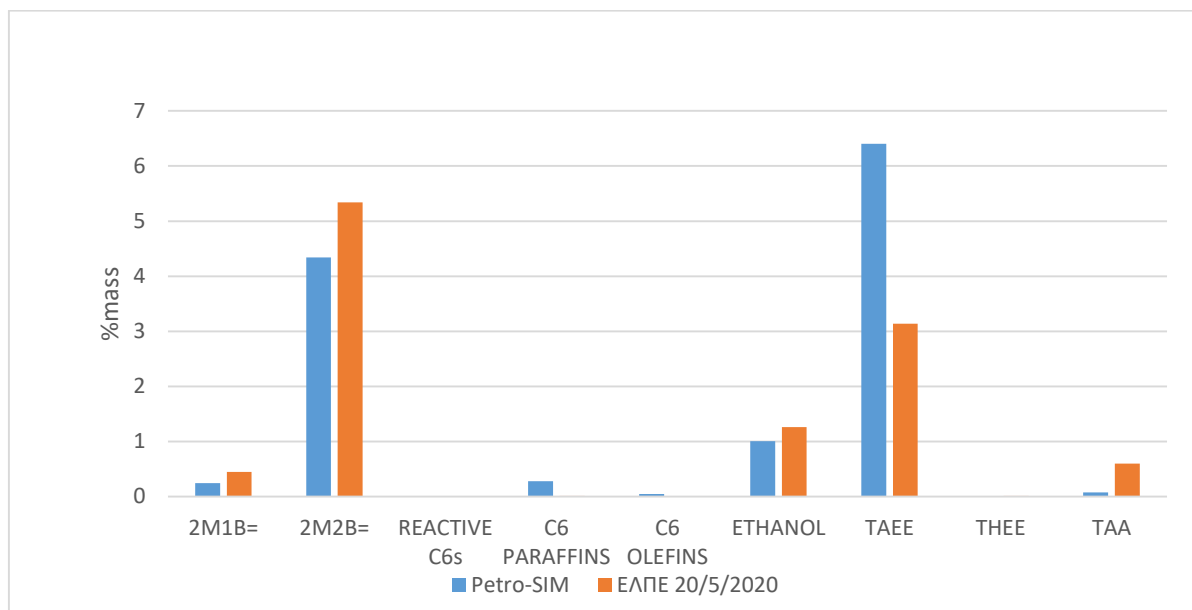


Διάγραμμα 6.10: Μαζική περιεκτικότητα συστατικών στο ρεύμα πυθμένα (205) της στήλης απόσταξης με αντίδραση (N-4903/4)



Διάγραμμα 6.11: Μαζική περιεκτικότητα συστατικών στο ρεύμα κορυφής (206) της στήλης απόσταξης με αντίδραση (N-4903/4)

Στο Διάγραμμα 6.11 παρατηρείται μικρή απόκλιση στην περιεκτικότητα αιθέρα ΤΑΕΕ στο ρεύμα πυθμένα της στήλης RD. Μάλιστα παρατηρείται ελαφρώς μειωμένη ποσότητα ΤΑΕΕ στο ρεύμα της προσομοίωσης, παρά την αυξημένη παραγωγή του αιθέρα που σημειώθηκε στην έξοδο του πρώτου αντιδραστήρα. Συμπερασματικά, η προσομοίωση προβλέπει χαμηλότερη παραγωγή αιθέρα στην στήλη απόσταξης με αντίδραση, από την πραγματική. Η μειωμένη παραγωγή αιθέρα αποτυπώνεται και στην υψηλότερη ποσότητα αιθανόλης, που δεν αντέδρασε, στην κορυφή της στήλης (Διάγραμμα 6.11). Όσον αφορά στο διαχωρισμό των αδρανών συστατικών, τα αποτελέσματα της προσομοίωσης συμφωνούν με τα βιομηχανικά δεδομένα.



Διάγραμμα 6.12: Μαζική περιεκτικότητα συστατικών στο ρεύμα κορυφής (210) της στήλης εκχύλισης (N-4905)

Το σύνολο του αιθέρα ΤΑΕΕ που παράγεται στον αντιδραστήρα PR και τη στήλη απόσταξης με αντίδραση, παραλαμβάνεται στο ρεύμα πυθμένα της στήλης RD. Συνεπώς, η ποσότητα ΤΑΕΕ που καταλήγει στο ρεύμα κορυφής της στήλης εκχύλισης παράγεται εξ ολοκλήρου στον αντιδραστήρα FR. Ως εκ τούτου, η σημαντική απόκλιση στην περιεκτικότητα του αιθέρα που παρατηρείται στο Διάγραμμα 6.12 καταδεικνύει ότι το μοντέλο προσομοίωσης υπερεκτιμά την παραγωγή ΤΑΕΕ στον δεύτερο αντιδραστήρα. Αξίζει να σημειωθεί ότι κατά τη σύγκριση των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης με τα δεδομένα του εγχειριδίου (Κεφάλαιο 6.3), είχε παρατηρηθεί υποτίμηση της παραγωγής αιθέρα στον δεύτερο αντιδραστήρα, ενώ είχαν χρησιμοποιηθεί οι ίδιες κινητικές παράμετροι και οι συνθήκες λειτουργίας της διεργασίας (τροφοδοσία, πίεση θερμοκρασία) ήταν όμοιες. Το γεγονός αυτό παραπέμπει στους πιθανούς παράγοντες που αναφέρθηκαν κατά το σχολιασμό των αποκλίσεων του αντιδραστήρα PR.

6.4.2 Μετατροπή Ισοαμυλενίων

Στον πίνακα 6.12 παρουσιάζεται η υπολογιζόμενη μετατροπή ισοαμυλενίων ανά στάδιο της διεργασίας. Ο υπολογισμός της μετατροπής γίνεται σύμφωνα με τις σχέσεις 6.3.1 και 6.3.2 που ορίστηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο. Στη συγκεκριμένη περίπτωση παρουσιάζονται τα

αποτελέσματα και των δύο προσεγγίσεων, καθώς προκύπτουν διαφορές στον υπολογισμό μετατροπής.

Πίνακας 6.12: Μετατροπή ισοαμυλενίων ανά στάδιο διεργασίας

	%Μετατροπή ΙΑ					
	Inactive iC5*			Mass Balance**		
	Petro-SIM	ΕΛΠΕ 20/5/2020	ARD %	Petro-SIM	ΕΛΠΕ 20/5/2020	ARD %
PR	48.0	39.4	21.7	48.0	43.2	11.0
RD	54.7	58.2	6.0	54.7	52.4	4.6
FR	47.3	38.9	21.4	47.3	44.7	7.1
Total	87.7	84.5	3.8	87.7	85.1	3.2

*Κατά την προσέγγιση «Inactive C5» η μετατροπή υπολογίζεται μέσω της σχέσης 6.3.1

** Κατά την προσέγγιση «Mass Balance» η μετατροπή υπολογίζεται μέσω της σχέσης 6.3.2

Όπως παρατηρείται στον Πίνακα 6.12, οι δύο προσεγγίσεις δίνουν την ίδια εκτίμηση μετατροπής ΙΑ για την προσομοίωση στο Petro-SIM, αλλά όχι για τα δεδομένα διυλιστηρίου. Η ασυμφωνία των δύο υπολογισμών οφείλεται αναμφισβήτητα στην μη-ικανοποίηση του ισοζυγίου μάζας για τα βιομηχανικά δεδομένα (Πίνακας 6.11). Η προσέγγιση υπολογισμού της μετατροπής, με αναγωγή στην περιεκτικότητα ισοπεντανίου πετυχαίνει εξάλειψη των σφαλμάτων των ροομέτρων, καθώς δεν χρησιμοποιεί τιμές μαζικής ροής ρευμάτων, αλλά βασίζεται εξ' ολοκλήρου σε περιεκτικότητες συστατικών (εξίσωση 6.3.1), οι οποίες λαμβάνονται από αναλύσεις GC και συνιστούν πιο αξιόπιστα δεδομένα. Έτσι, λαμβάνοντας υπόψη την πιο αξιόπιστη εκτίμηση (Inactive iC5), σημειώνονται σημαντικές αποκλίσεις της προσομοίωσης όσον αφορά στη λειτουργία των δύο αντιδραστήρων. Η αυξημένη μετατροπή του πρώτου αντιδραστήρα αντισταθμίζεται, σε μεγάλο βαθμό, από την μειωμένη μετατροπή στη στήλη RD με αποτέλεσμα να μην παρατηρείται σημαντική απόκλιση στη συνολική μετατροπή της διεργασίας. Η ποσότητα ΙΑ που αντιδρά στον δεύτερο αντιδραστήρα είναι αρκετά μικρότερη σε σχέση με τα δύο προηγούμενα στάδια και συνεπώς η απόκλιση του FR έχει σχετικά μικρότερη επίδραση στην συνολική μετατροπή.

Πίνακας 6.13: Σύγκριση αποκλίσεων μοντέλου προσομοίωσης από τα δεδομένα του εγχειριδίου της μονάδας και τα βιομηχανικά δεδομένα

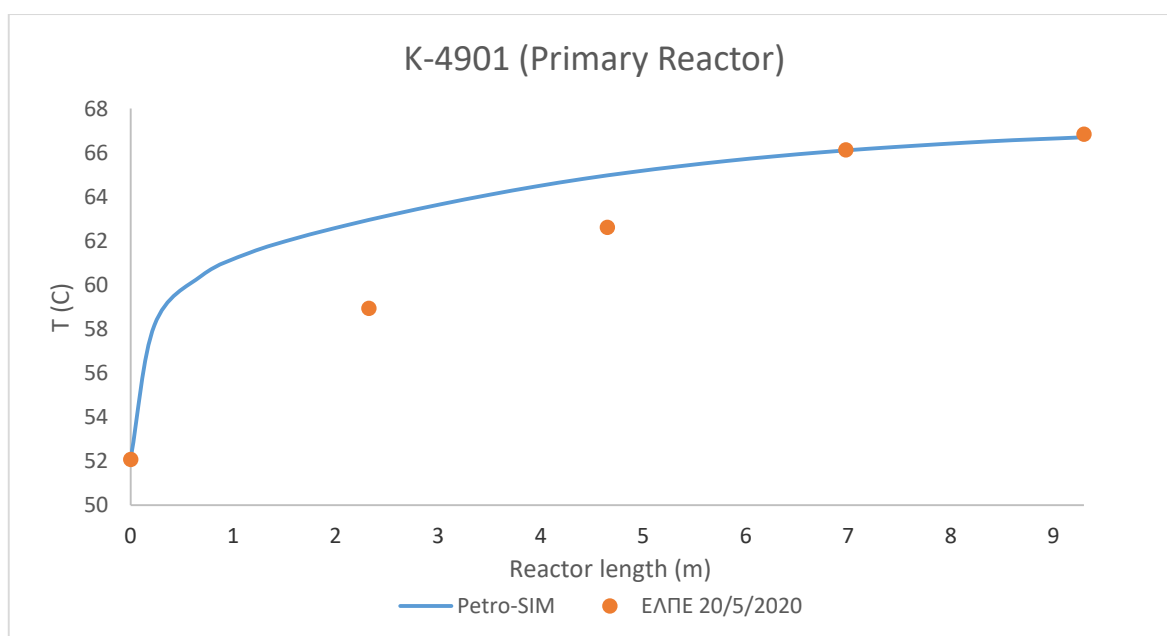
	%ARD Αποτελεσμάτων προσομοίωσης (Μετατροπή ΙΑ)	
	vs CD Tech	vs ΕΛΠΕ 20/5/2020
Primary Reactor	4.4	21.7
Reactive Distillation	8.9	6.0
Finishing Reactor	19.6	21.4
Total	3.8	3.8

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η σύγκριση των αποκλίσεων της προσομοίωσης για τα δύο cases που μελετήθηκαν (Πίνακας 6.13). Κατά τη σύγκριση των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης με τα δεδομένα του εγχειριδίου (CD Tech) διαπιστώνεται ικανοποιητική προσέγγιση της λειτουργίας του

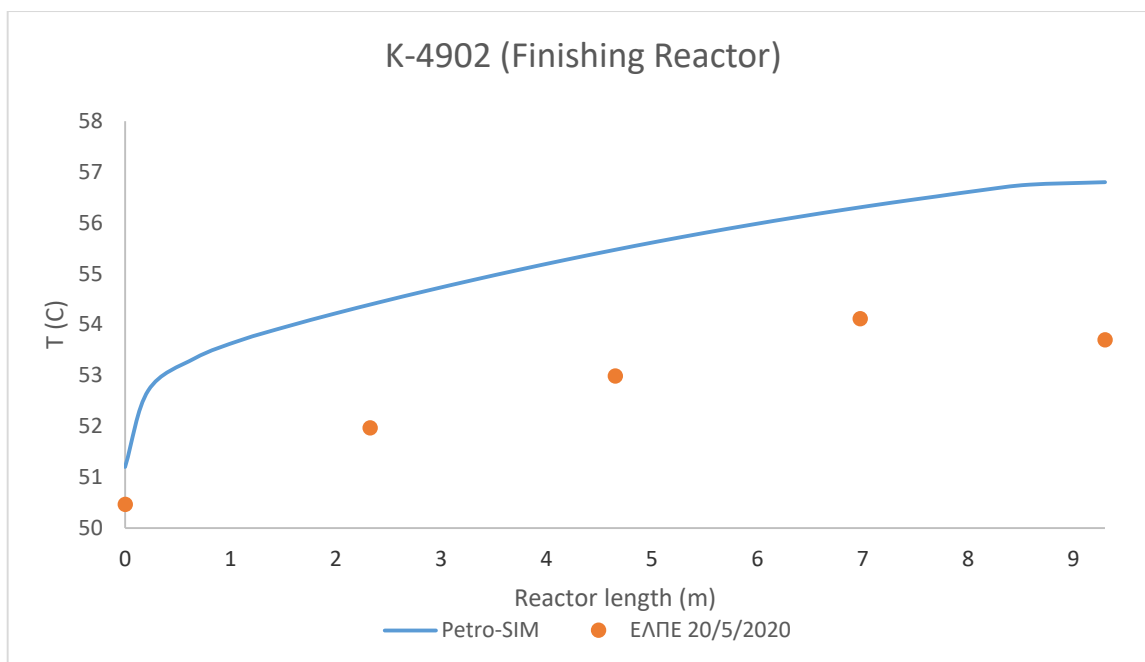
αρχικού αντιδραστήρα και της στήλης απόσταξης με αντίδραση, αλλά όχι του δεύτερου αντιδραστήρα. Κατά τη σύγκριση με τα δεδομένα διυλιστηρίου λαμβάνονται ικανοποιητικά αποτελέσματα για τη στήλη, αλλά σημειώνονται σημαντικές αποκλίσεις για τους δύο αντιδραστήρες. Παρά την αδυναμία προσέγγισης όλων των επιμέρους σταδίων, φαίνεται ότι επιτυγχάνεται ικανοποιητική πρόβλεψη της συνολικής μετατροπής ισοαμυλενίων από το μοντέλο προσομοίωσης και για τις δύο περιπτώσεις.

6.4.3 Θερμοκρασιακών προφίλ αντιδραστήρων και στήλης απόσταξης.

Όλες οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στην διεργασία είναι εξώθερμες ($\Delta H > 0$). Έτσι αναμένεται αύξηση της θερμοκρασίας κατά μήκος των αδιαβατικών αντιδραστήρων, λόγω της απελευθέρωσης θερμότητας κατά την εξέλιξη των αντιδράσεων. Αξιοποιώντας τα δεδομένα των μετρητικών οργάνων της μονάδας είναι εφικτή η αξιολόγηση των θερμοκρασιακών προφίλ των αντιδραστήρων και της στήλης απόσταξης με αντίδραση.

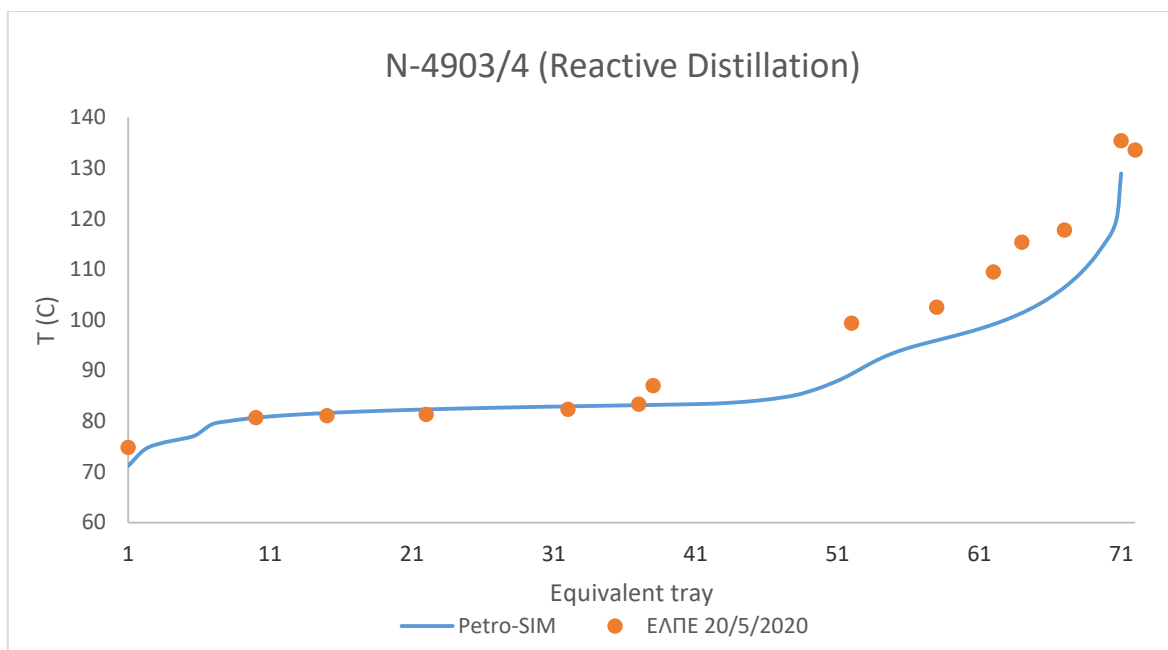


Διάγραμμα 6.13: Θερμοκρασιακό προφίλ αντιδραστήρα PR (K-4901) (μήκος αντιδραστήρα: 9.3m)



Διάγραμμα 6.14: Θερμοκρασιακό προφίλ αντιδραστήρα FR (K-4902) (μήκος αντιδραστήρα 9.3m)

Παρατηρείται ότι η συνολική θερμοκρασιακή αύξηση στον πρώτο αντιδραστήρα (Διάγραμμα 6.13) είναι μεγαλύτερη από ότι στον δεύτερο (Διάγραμμα 6.14), γεγονός το οποίο οφείλεται στην ποσοτικά υψηλότερη κατανάλωση αντιδρώντων στον αντιδραστήρα PR. Επίσης, φαίνεται ότι το μοντέλο προβλέπει με επιτυχία το θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας του πρώτου αντιδραστήρα, δίνοντας ωστόσο διαφορετική κατανομή θερμοκρασίας κατά μήκος της κλίνης. Η απότομη αύξηση θερμοκρασίας υποδηλώνει ότι οι αντιδράσεις της προσομοίωσης πραγματοποιούνται γρηγορότερα (στην αρχή του αντιδραστήρα). Η συγκεκριμένη αστοχία ενδεχομένως σχετίζεται με την παράλειψη του όρου προσρόφησης κατά την εισαγωγή των αντιδράσεων, η οποία έχει ως αποτέλεσμα την αδυναμία περιγραφής των βραδύτερων σταδίων της αντίδρασης από το μοντέλο. Ωστόσο η ακριβής πρόβλεψη της συνολικής θερμοκρασιακής αύξησης στον αντιδραστήρα PR, συνιστά επαλήθευση της ικανοποιητικής κινητικής προσαρμογής. Όσον αφορά στον δεύτερο αντιδραστήρα (Finishing Reactor), παρατηρούνται σημαντικές αποκλίσεις από τα δεδομένα του διυλιστηρίου. Η πρόβλεψη υψηλότερης θερμοκρασιακής αύξησης συνάδει με την υπερεκτίμηση της απόδοσης του δεύτερου αντιδραστήρα που σημειώθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο. Οι ενδείξεις των μετρητικών οργάνων δείχνουν μείωση της θερμοκρασίας στα τελευταία 3.5 μέτρα του αντιδραστήρα πράγμα που είναι αδύνατο για το δεδομένο σύστημα εξώθερμων αντιδράσεων. Στην πραγματικότητα οι ενδείξεις αυτές προκύπτουν ως μέσες τιμές ενός πλήθους μετρήσεων με υψηλή διακύμανση και στη συγκεκριμένη περίπτωση απλά υποδεικνύουν τη μη πραγματοποίηση αντιδράσεων στο συγκεκριμένο τμήμα του αντιδραστήρα.



Διάγραμμα 6.15: Θερμοκρασιακό προφίλ στήλης απόσταξης με αντίδραση (N-4903/4)

Όσον αφορά στη διάταξη απόσταξης με αντίδραση, τα βιομηχανικά δεδομένα παρέχουν μετρήσεις θερμοκρασίας από τη στήλη 35 δίσκων (N-4903) και τη στήλη με τις καταλυτικές κλίνες (N-4904). Προκειμένου να είναι εφικτή η μελέτη του θερμοκρασιακού προφίλ της διάταξης ως μιας ενιαίας στήλης, τα δεδομένα των μετρητικών οργάνων του διυλιστηρίου καθώς και τα αποτελέσματα της προσομοίωσης, προσαρμόζονται σε «ισοδύναμη» στήλη 71 βαθμίδων. Στο Διάγραμμα 6.15 παρατηρείται ικανοποιητική προσέγγιση του θερμοκρασιακού εύρους λειτουργίας, στην προσομοίωση.

6.5 Εισαγωγή παράγοντα καταλυτικής απενεργοποίησης στο μοντέλο προσομοίωσης

Από την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων στα δύο προηγούμενα κεφάλαια, προκύπτει το συμπέρασμα ότι το μοντέλο προσομοίωσης σε γενικές γραμμές είναι ικανό να περιγράψει την διεργασία παραγωγής ΤΑΕΕ προσεγγίζοντας με ακρίβεια τη συνολική απόδοση σε παραγόμενο αιθέρα. Ωστόσο, είναι σαφές ότι το μοντέλο αδυνατεί να προβλέψει με ακρίβεια την επιμέρους μετατροπή ισοαμυλενίων στα τρία στάδια όπου πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις (PR, RD, FR). Με εξαίρεση τα αποτελέσματα εξόδου του PR κατά τη σύγκριση με τα δεδομένα εγχειριδίου, όπου έγινε και η αρχική προσαρμογή, οι αποκλίσεις που σημειώνονται για τη λειτουργία των δύο αδιαβατικών αντιδραστήρων αποδίδονται κατά ένα μεγάλο βαθμό, στο φαινόμενο απενεργοποίησης του καταλύτη. Ειδικότερα, η αισθητή υπερεκτίμηση της μετατροπής ισοαμυλενίων, στους δύο αντιδραστήρες, που σημειώνεται κατά τη σύγκριση με τα βιομηχανικά δεδομένα, συνιστά ένδειξη περαιτέρω καταλυτικής απενεργοποίησης από την έναρξη της παραγωγής ΤΑΕΕ στην μονάδα έως την ημερομηνία που μελετάται (χρονικό διάστημα από Ιανουάριο του 2020 έως 30/5/2020). Δεδομένου ότι η επίδραση της απενεργοποίησης αναμένεται να είναι εντονότερη με το πέρασμα του χρόνου λειτουργίας της διεργασίας, το παρόν κινητικό μοντέλο δεν ενδείκνυται για την προσομοίωση της διεργασίας σε βάθος χρόνου, καθώς αναμένεται να παρουσιάζει αύξουσα απόκλιση από τα δεδομένα διυλιστηρίου. Για τον λόγο αυτό, μελετάται η αναπροσαρμογή του κινητικού μοντέλου έτσι

ώστε να συνυπολογίζεται ο παράγοντας γήρανσης του καταλύτη συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας της μονάδας.

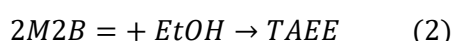
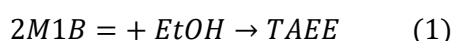
6.5.1 Προσαρμογή κινητικών παραμέτρων

Αρχικά, γίνεται η παραδοχή ότι μοναδική μεταβλητή της καταλυτικής απενεργοποίησης είναι ο χρόνος και τίθεται ο στόχος κατασκευής μιας εξίσωσης συσχέτισης της μετατροπής των αντιδράσεων ως συνάρτηση του χρόνου λειτουργίας της μονάδας. Έτσι, συλλέγονται βιομηχανικά δεδομένα από την κανονική λειτουργία της μονάδας για τα έτη 2020-2022 προκειμένου να γίνει ξανά προσαρμογή του προεκθετικού παράγοντα A της κινητικής σταθεράς. Η προσαρμογή αφορά αποκλειστικά τις αντιδράσεις παραγωγής ΤΑΕΕ, καθώς μόνο για αυτές παρατηρήθηκαν ουσιαστικές αποκλίσεις, και γίνεται ως προς τη λειτουργία του αρχικού αντιδραστήρα (PR), όπου παράγεται η μεγαλύτερη ποσότητα προϊόντος. Τα αποτελέσματα της προσαρμογής παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.14.

Πίνακας 6.14: Αποτελέσματα προσαρμογής κινητικών παραμέτρων σε δεδομένα διυλιστηρίου

Ημέρα λειτουργίας	Δεδομένα διυλιστηρίου			Αποτελέσματα Προσαρμογής			%ARD
	LLCN Feed (kg/h)	T _{feed} (°C)	%Μετατροπή IA (@PR)	A1 (kmol/s- kg _{cat})	A2 (kmol/s- kg _{cat})	%Μετατροπή IA (@PR)	
05/02/2020	51050	52	42.4	4E+10	7E+12	42.2	0.47
24/06/2020	34750	52	48.3	2.7E+10	4.5E+12	43.7	9.52
30/06/2021	39456	55	41.1	2.7E+10	4E+12	42.5	3.41
28/07/2021	37826	55	43.0	2.5E+10	3.9E+12	42.8	0.47
15/09/2021	46828	55	39.7	2.6E+10	3.7E+12	39.4	0.88
22/06/2022	43486	55	40.5	2.5E+10	3.7E+12	40.6	0.25

Οι τιμές των A1, A2 που αναγράφονται στον Πίνακα 6.14 αντιστοιχούν στους προεκθετικούς παράγοντες των αντιδράσεων 1, 2:



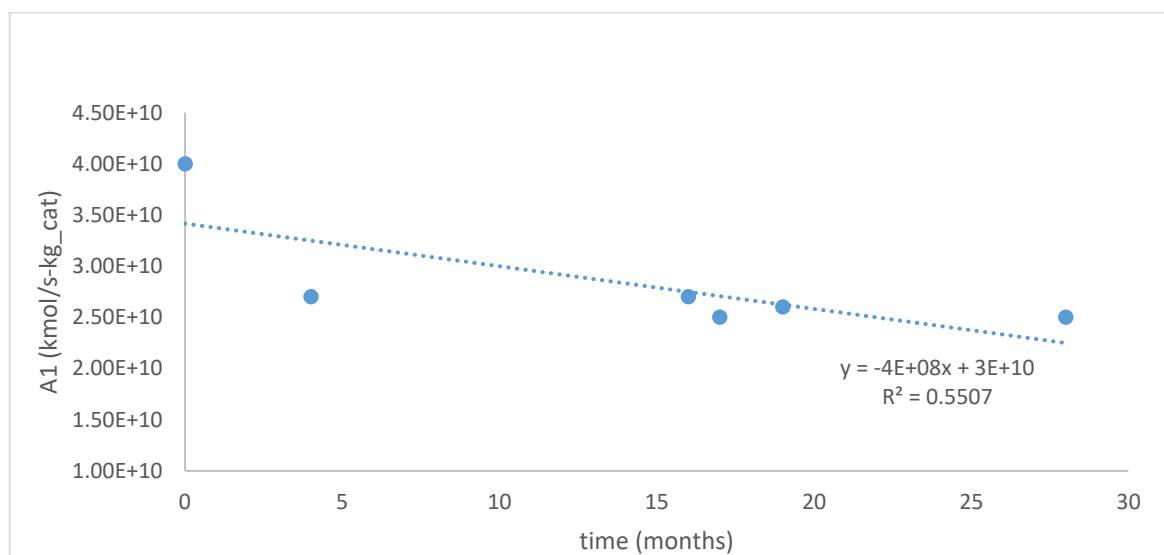
Μεγαλύτερες ποσότητες τροφοδοσίας ελαφριάς νάφθας (LLCN), συνεπάγονται μείωση του χρόνου παραμονής των αντιδρώντων συστατικών στον αντιδραστήρα και αναμένεται να οδηγήσουν σε μείωση της %μετατροπής ισοαμυλενίων. Για την εύστοχη μελέτη του φαινομένου απενεργοποίησης επιδιώκεται ο εκμηδενισμός όλων των παραγόντων που επηρεάζουν την μετατροπή εκτός από το χρόνο λειτουργίας. Ωστόσο, λόγω υψηλών διακυμάνσεων κατά τη λειτουργία της μονάδας δεν είναι εφικτή η επιλογή δεδομένων ίδιας ποσότητας τροφοδοσίας ελαφριάς νάφθας στην είσοδο του αντιδραστήρα. Η επίδραση της συγκεκριμένης παραμέτρου αποτυπώνεται στα δεδομένα διυλιστηρίου. Επίσης, στον πίνακα αναγράφονται οι θερμοκρασίες του ρεύματος εισόδου στον αντιδραστήρα PR. Η θερμοκρασία εισόδου αποτελεί σημαντική παράμετρο όσον αφορά στην μετατροπή των αντιδράσεων και η σκόπιμη αύξησή της (από τους χειριστές της μονάδας) με το πέρασμα του χρόνου λειτουργίας, αποσκοπεί στην αντιστάθμιση της μείωσης της μετατροπής λόγω καταλυτικής απενεργοποίησης. Αν η θερμοκρασία εισόδου παρέμενε σταθερή, καθ' όλη τη διάρκεια λειτουργίας της μονάδας, θα σημειωνόταν αισθητή μείωση της παραγωγής ΤΑΕΕ στο συγκεκριμένο διάστημα λειτουργίας. Οι τιμές της θερμοκρασίας εισόδου εισάγονται στον προσομοιωτή κατά την

διαδικασία προσαρμογής και λαμβάνονται υπόψη στους υπολογισμούς επίλυσης της ισορροπίας των αντιδράσεων.

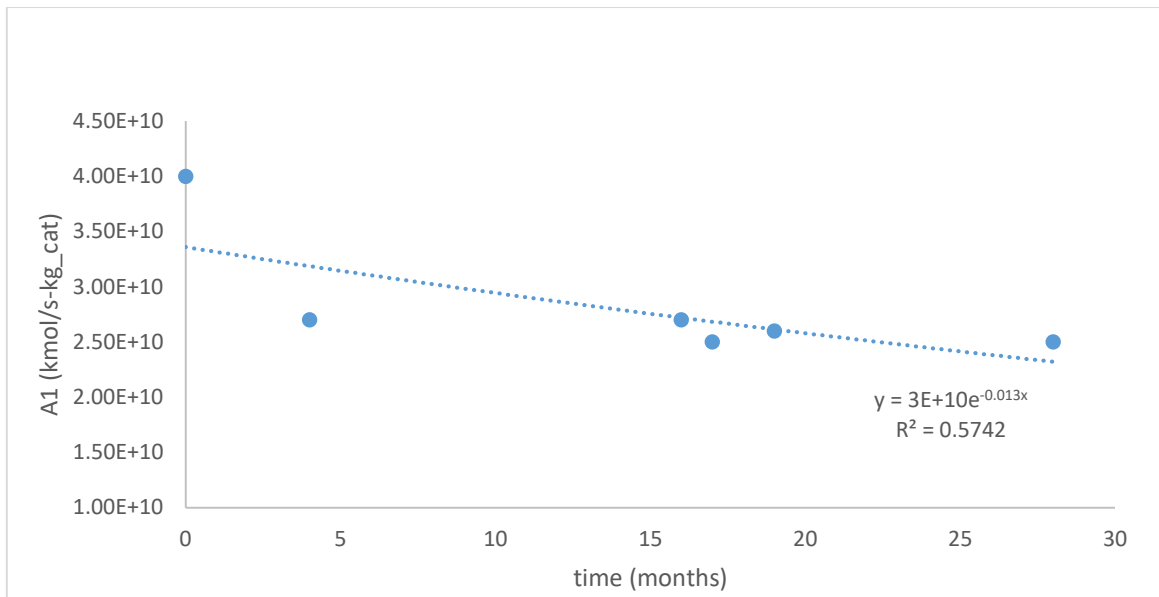
Τα αποτελέσματα της προσαρμογής είναι ικανοποιητικά, καθώς οι σχετικές αποκλίσεις που υπολογίζονται για την μετατροπή ισοαμυλενίων είναι αμελητέες. Συνεπώς, οι προσαρμοσμένες τιμές A1, A2 κρίνονται κατάλληλες για την μαθηματική συσχέτιση της απενεργοποίησης με το χρόνο λειτουργίας.

6.5.2 Συσχέτιση προσαρμοσμένων παραμέτρων

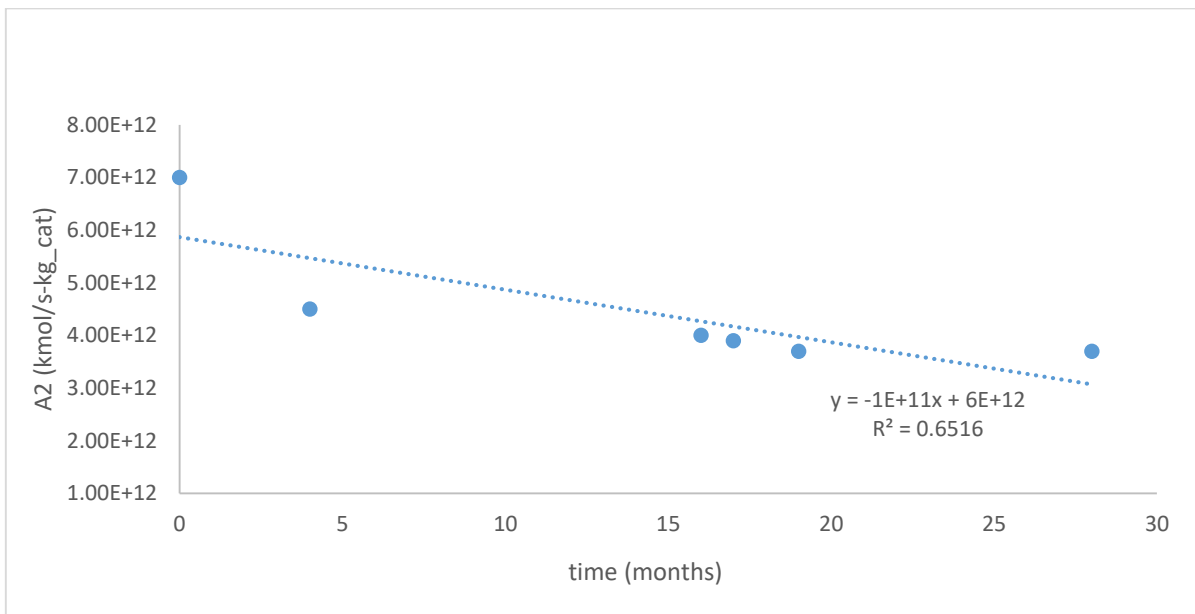
Οι τιμές A1, A2 που προέκυψαν από την προσαρμογή αντιστοιχίζονται σε τιμές χρόνου λειτουργίας της μονάδας (μήνες λειτουργίας) από την έναρξη παραγωγής αιθέρα ΤΑΕΕ. Προς διευκόλυνση της μελέτης, γίνεται η παραδοχή ότι η παραγωγή ΤΑΕΕ ξεκίνησε στις 5/2/2020. Τα ζεύγη τιμών μεταφέρονται σε διάγραμμα και στη συνέχεια γίνεται μαθηματική συσχέτιση της μείωσης των τιμών A1 και A2 με το χρόνο λειτουργίας της μονάδας. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [41, 42], η μοντελοποίηση της καταλυτικής απενεργοποίησης σε συστήματα αιθεροποίησης ολεφινών, όπως το συγκεκριμένο, συνήθως προσεγγίζεται βέλτιστα μέσω εξισώσεων γραμμικής ή εκθετικής μορφής (zero και first deactivation order laws), οι οποίες ωστόσο χρησιμοποιούνται για τη συσχέτιση της απενεργοποίησης με τη συγκέντρωση ουσιών που συνιστούν «δηλητήριο» στην τροφοδοσία του αντιδραστήρα. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, αν και επιδιώκεται η συσχέτιση με το χρόνο λειτουργίας και όχι με το είδος τροφοδοσίας, σε πρώτη φάση μελετώνται και οι δύο προσεγγίσεις.



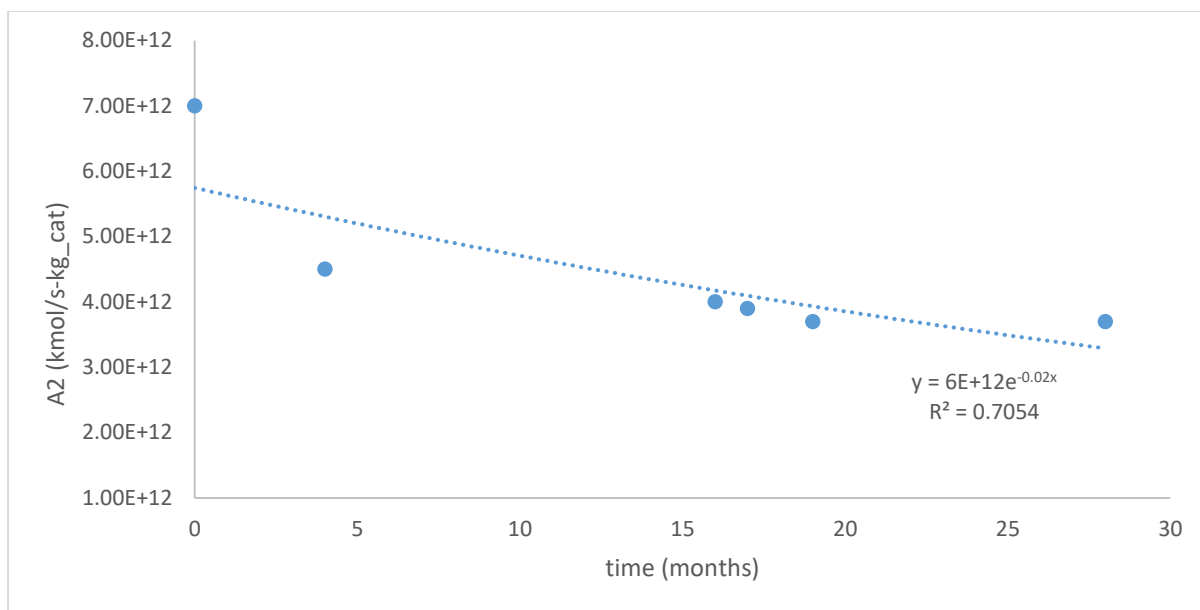
Διάγραμμα 6.16: Γραμμική συσχέτιση μείωσης προεκθετικού παράγοντα A1 με το χρόνο λειτουργίας της μονάδας



Διάγραμμα 6.17: Εκθετική συσχέτιση μείωσης προεκθετικού παράγοντα A1 με το χρόνο λειτουργίας της μονάδας

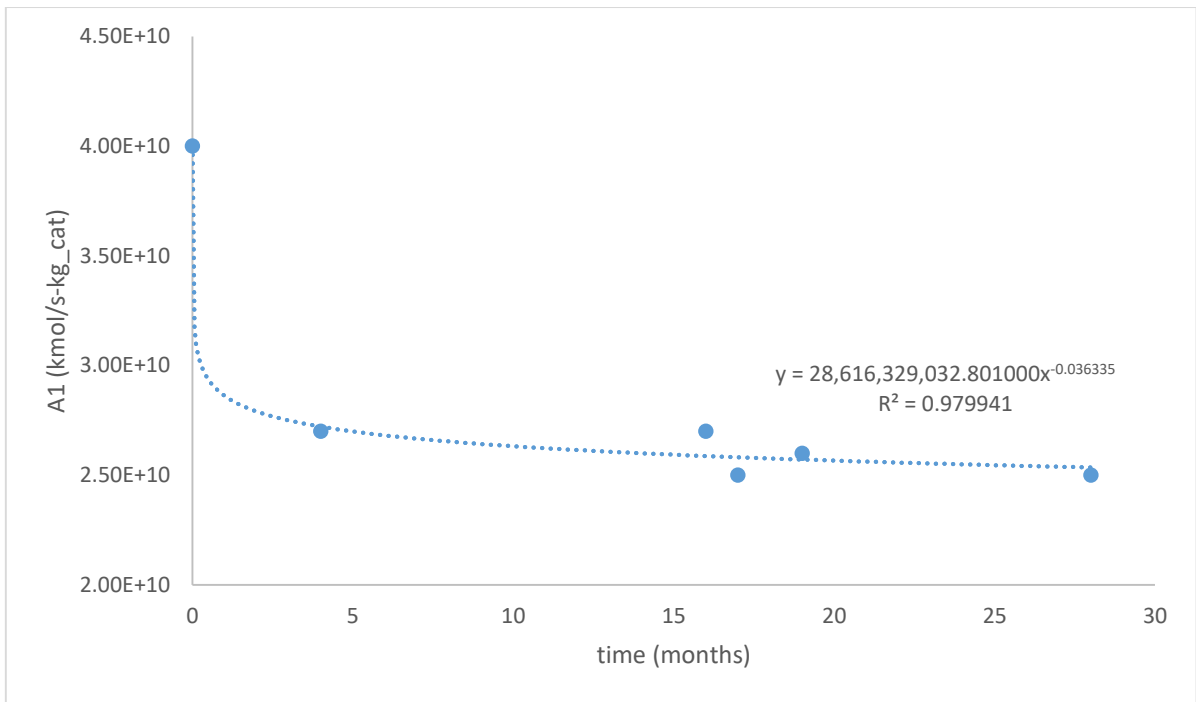


Διάγραμμα 6.18: Γραμμική συσχέτιση μείωσης προεκθετικού παράγοντα A2 με το χρόνο λειτουργίας της μονάδας

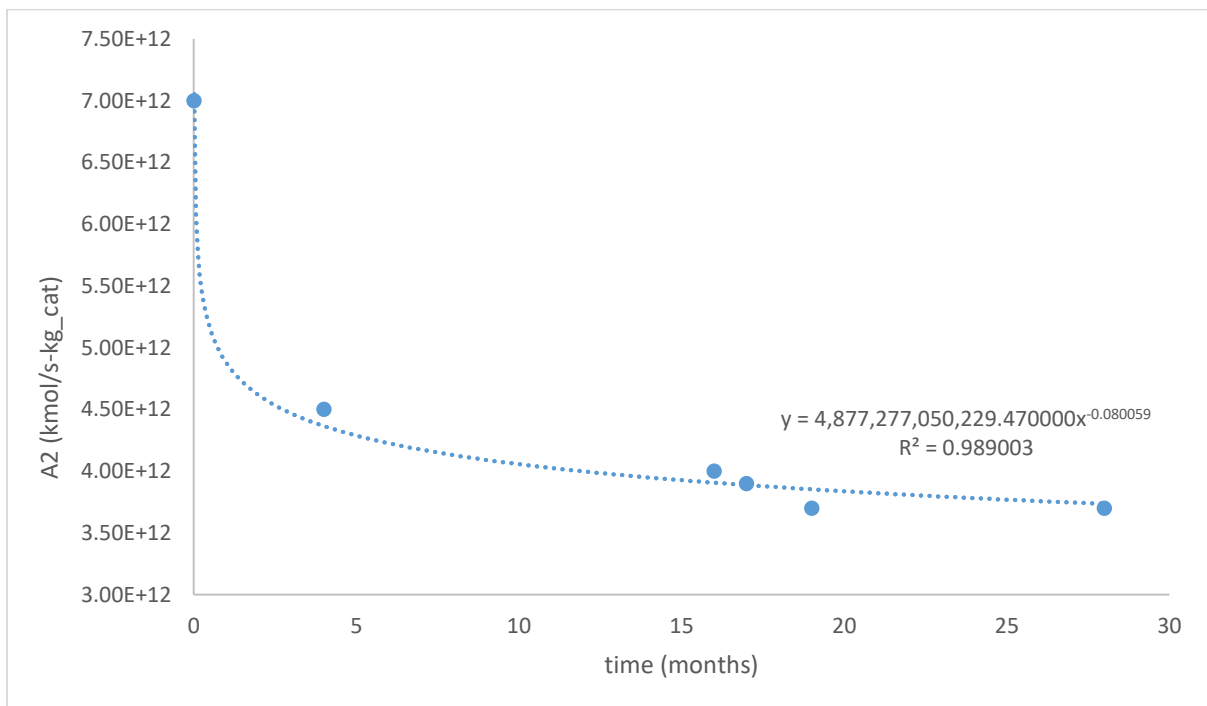


Διάγραμμα 6.19: Εκθετική συσχέτιση μείωσης προεκθετικού παράγοντα A2 με το χρόνο λειτουργίας της μονάδας

Στα Διαγράμματα 6.16-6.19, παρουσιάζονται γραφικά οι συσχετίσεις γραμμικής και εκθετικής μορφής για τις προσαρμοσμένες τιμές του προεκθετικού παράγοντα των αντιδράσεων αιθεροποίησης των ισοαμυλενίων. Παρατηρείται ότι και για τις δύο σταθερές (A1, A2) επιτυγχάνεται καλύτερη προσαρμογή στις μαθηματικές εκφράσεις μέσω της συσχέτισης εκθετικής μορφής. Ωστόσο, και στις δύο περιπτώσεις η προσαρμογή δεν μπορεί να χαρακτηριστεί ικανοποιητική (χαμηλό R^2) και για αυτό διερευνάται η συσχέτιση διαφορετικής μαθηματικής έκφρασης. Στα διαγράμματα 6.20, 6.21 παρουσιάζεται η προσαρμογή των τιμών σε μαθηματική εξίσωση τύπου powerlaw.



Διάγραμμα 6.20: Συσχέτιση μορφής Powerlaw προεκθετικού παράγοντα A1 με το χρόνο λειτουργίας της μονάδας



Διάγραμμα 6.21: Συσχέτιση μορφής Powerlaw προεκθετικού παράγοντα A2 με το χρόνο λειτουργίας της μονάδας

Σημειώνεται ότι για την συσχέτιση τύπου Powerlaw, η πρώτη τιμή των A1, A2 αντιστοιχίζεται σε χρόνο ελάχιστα μεγαλύτερο του μηδενός ($t=0.001$ months) έτσι ώστε να ορίζεται τιμή γ στην συνάρτηση συσχέτισης.

Πίνακας 6.15: Σύγκριση προσαρμογής μαθηματικών συσχετίσεων της μείωσης του προεκθετικού παράγοντα A με το χρόνο λειτουργίας της μονάδας

	Προσαρμογή συσχέτισης		
	R ² (Linear)	R ² (Exponential)	R ² (Powerlaw)
A1	0.55	0.57	0.98
A2	0.65	0.70	0.99

Από τη σύγκριση των τριών προσεγγίσεων προκύπτει ότι η συσχέτιση τύπου Powerlaw δίνει την βέλτιστη προσαρμογή. Ακόμα, οι καμπύλες των διαγραμμάτων 6.20 και 6.21 φαίνεται ότι αποτυπώνουν καλύτερα την μείωση της ενεργότητας του καταλύτη συναρτήσει του χρόνου, δεδομένου ότι ο ρυθμός απενεργοποίησης αναμένεται να μειώνεται με το πέρασμα του χρόνου λειτουργίας. Επομένως, η συσχέτιση Powerlaw αναδεικνύεται ως η καλύτερη προσέγγιση μοντελοποίησης της καταλυτικής απενεργοποίησης (συναρτήσει του χρόνου) στο παρόν σύστημα. Μέσω της διαδικασίας συσχέτισης, προέκυψαν δύο μαθηματικές εξισώσεις οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό κινητικών σταθερών (A1, A2) που λαμβάνουν υπόψη την επίδραση της καταλυτικής απενεργοποίησης:

$$A1 = 28616329032.801 * t^{-0.036335} \quad (6.5.1)$$

$$A2 = 4877277050229.47 * t^{-0.080059} \quad (6.5.2)$$

*Οι σταθερές A1, A2 αφορούν τις αντιδράσεις 1, 2 αντίστοιχα (Πίνακας 5.1)

6.5.3 Αξιολόγηση τελικού μοντέλου προσομοίωσης

Στόχος της δημιουργίας των παραπάνω εξισώσεων, ήταν η αναβάθμιση του κινητικού μοντέλου έτσι ώστε να είναι ικανό να παρέχει αξιόπιστα αποτελέσματα για την λειτουργία του αρχικού αντιδραστήρα (PR) σε βάθος χρόνου λειτουργίας της μονάδας. Έτσι, για την αξιολόγηση του τελικού μοντέλου, γίνεται προσομοίωση ολόκληρης της διεργασίας για τις ημέρες λειτουργίας που επιλέχθηκαν για την προσαρμογή. Επίσης, γίνεται προσομοίωση και για τρεις ημέρες λειτουργίας (2/3/2022, 19/4/2023, 3/5/2023) που δεν χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διαδικασία προσαρμογής, προκειμένου να αξιολογηθεί η ικανότητα πρόβλεψης του νέου κινητικού μοντέλου. Για κάθε ημερομηνία πραγματοποιούνται δύο case προσομοίωσης. Στο πρώτο, οι τιμές A1, A2 που υπολογίζονται από τις εξισώσεις 6.5.1-6.5.2 εισάγονται μόνο στον αντιδραστήρα PR (στον FR χρησιμοποιούνται οι αρχικές), ενώ στο δεύτερο οι τιμές εισάγονται και στους δύο αντιδραστήρες. Τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων, όσον αφορά στη μετατροπή των ισοαμυλενίων, παρουσιάζονται σε σύγκριση με τα αντίστοιχα δεδομένα διυλιστηρίου στον Πίνακα 6.16. Η μετατροπή υπολογίζεται μέσω της προσέγγισης αδρανούς ισοπεντανίου (εξίσωση 6.3.1), η οποία θεωρείται πιο αξιόπιστη.

Πίνακας 6.16: Αξιολόγηση αποτελεσμάτων προσομοίωσης για την μετατροπή ισοαμυνίων με εφαρμογή της συσχέτισης απενεργοποίησης

		% Μετατροπή ΙΑ						
		Κινητική απενεργοποίησης στον PR			Κινητική απενεργοποίησης σε PR & FR			
		Petro-SIM	ΕΛΠΕ	%ARD	Petro-SIM	ΕΛΠΕ	%ARD	
Προσαρμογή	24/06/2020	PR	43.4	48.3	10.2	43.4	48.3	10.2
		RD	32.8	55.6	40.9	32.8	55.6	40.9
		FR	50.8	27.7	83.9	35.7	27.7	29.3
		Total	81.3	83.4	2.5	75.6	83.4	9.4
	30/06/2021	PR	42.2	41.1	2.7	42.2	41.1	2.7
		RD	50.5	51.6	2.0	50.5	51.6	2.0
		FR	46.3	16.4	182.9	36.0	16.4	119.8
		Total	84.7	66.8	26.7	81.7	66.8	22.3
	28/07/2021	PR	42.9	43.0	0.2	42.9	43.0	0.2
		RD	45.9	-	-	45.9	-	-
		FR	48.0	35.4	35.6	37.6	35.4	6.3
		Total	83.9	66.8	25.7	80.7	66.8	20.9
	15/09/2021	PR	39.7	39.8	0.0	39.7	39.8	0.0
		RD	59.3	55.3	7.2	59.3	55.3	7.2
		FR	39.9	30.0	32.7	30.4	30.0	1.3
		Total	85.2	81.2	5.0	82.9	81.2	2.2
	22/06/2022	PR	36.1	40.5	10.8	36.1	40.5	10.8
		RD	53.9	41.1	31.4	53.9	41.1	31.4
FR		44.2	22.8	93.7	33.4	22.8	46.2	
Total		83.6	72.9	14.6	80.4	72.9	10.2	
Πρόβλεψη	02/03/2022	PR	45.5	43.9	3.7	45.5	43.9	3.7
		RD	43.6	64.0	31.9	43.6	64.0	31.9
		FR	49.0	38.6	27.0	39.0	38.6	0.9
		Total	84.3	87.6	3.7	81.2	87.6	7.3
	19/04/2023	PR	41.5	39.8	4.4	41.5	39.8	4.4
		RD	25.2	45.6	44.7	25.2	45.6	44.7
		FR	46.8	38.8	20.6	37.7	38.8	3.0
		Total	76.7	80.0	4.0	72.7	80.0	9.0
	03/05/2023	PR	42.5	33.9	25.4	42.5	33.9	25.4
RD		53.5	41.8	27.8	53.5	41.8	27.8	
FR		45.7	21.1	116.5	34.6	21.1	63.7	
Total		85.5	69.7	22.7	82.5	69.7	18.4	
Average PR %ARD		7.2			7.2			
Average RD %ARD		23.2			23.2			
Average FR %ARD		74.1			33.8			
Average Total %ARD		9.9			9.8			

*Δεν διατίθενται αντιπροσωπευτικά δεδομένα λειτουργίας για τη στήλη RD από τις 28/7/2021

Όπως παρατηρείται στον Πίνακα 6.16, τα δεδομένα διυλιστηρίου παρουσιάζουν μεγάλη διακύμανση, κυρίως όσον αφορά στη μετατροπή ισοαμυλενίων στη στήλη RD και τον αντιδραστήρα FR. Η ανομοιόμορφη μεταβολή της μετατροπής, οφείλεται κατά ένα μέρος σε παράγοντες που συνυπολογίζονται στην προσομοίωση, (π.χ. η τροφοδοσία LLCN) και κατά ένα μέρος σε παράγοντες που αφορούν τις παροδικές συνθήκες λειτουργίας της εγκατάστασης (π.χ. μερικό shutdown) και δεν μπορούν να συμπεριληφθούν στην προσομοίωση.

Από τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα διαπιστώνεται ότι οι εξισώσεις υπολογισμού των προεκθετικών παραγόντων (6.5.1, 6.5.2) επιτυγχάνουν το βασικό τους στόχο, δηλαδή την παροχή εύστοχων αποτελεσμάτων για την λειτουργία του αντιδραστήρα PR. Επίσης, είναι ξεκάθαρο ότι ο προσομοιωτής δίνει καλύτερα αποτελέσματα όταν οι εκτιμώμενες κινητικές παράμετροι απενεργοποίησης εισάγονται και στον δεύτερο αντιδραστήρα, καθώς παρατηρείται σημαντική μείωση των αποκλίσεων του FR. Οι εξισώσεις υπολογισμού των παραμέτρων προέρχονται από συσχέτιση των αποτελεσμάτων προσαρμογής στην λειτουργία του αντιδραστήρα PR και όπως εξηγείται στο κεφάλαιο 6.2 ο ρυθμός απενεργοποίησης διαφέρει για τους δύο αντιδραστήρες. Συνεπώς, είναι αναμενόμενο οι υπολογιζόμενες τιμές των A1, A2 να συνεισφέρουν στη μείωση των αποκλίσεων του FR, αλλά να μην δίνουν εξίσου καλά αποτελέσματα με αυτά του PR. Σχετικά με τη μετατροπή ισοαμυλενίων στη στήλη RD, παρατηρούνται ακανόνιστες αποκλίσεις οι οποίες δεν μπορούν να αποδοθούν σε συγκεκριμένο παράγοντα. Σε κάθε περίπτωση ο τρόπος με τον οποίο έχουν οριστεί οι αντιδράσεις της στήλης (αντιδράσεις «equilibrium») δεν επιτρέπει κάποια παρέμβαση στις κινητικές παραμέτρους προκειμένου να συνυπολογίζεται η επίδραση της καταλυτικής απενεργοποίησης, η οποία ούτως ή άλλως δεν αποτυπώνεται στη λειτουργία της στήλης.

Σχετικά με την προβλεπτική ικανότητα του μοντέλου, παρατηρείται ότι οι αποκλίσεις των προσομοιώσεων είναι πολύ χαμηλές για τις ημέρες 2/3/2022 και 19/4/2023 (%ARD < 5, για τους δύο αντιδραστήρες PR και FR), αλλά υψηλές για τις 3/5/2023. Είναι λοιπόν εμφανές ότι τόσο στις προσομοιώσεις πρόβλεψης όσο και στις προσομοιώσεις προσαρμογής, το μοντέλο προσεγγίζει με ικανοποιητική ακρίβεια τις περισσότερες ημέρες λειτουργίας, αλλά αστοχεί σημαντικά σε μεμονωμένες περιπτώσεις. Ως εκ τούτου προκύπτουν δύο συμπεράσματα:

1. Το μοντέλο είναι συνεπές ως προς την πρόβλεψη ενός παράγοντα μείωσης της μετατροπής ισοαμυλενίων (χρόνος λειτουργίας).
2. Υπάρχουν ασταθείς λειτουργικοί παράγοντες που επηρεάζουν έντονα την πραγματική διεργασία και δεν λαμβάνονται υπόψη στην προσομοίωση.

Παρά την αδυναμία εκτίμησης όλων των παραγόντων που επιδρούν στην διεργασία, η μέση απόκλιση του μοντέλου από τα βιομηχανικά δεδομένα όσον αφορά στη συνολική μετατροπή ισοαμυλενίων, δεν ξεπερνά το 10%. Επομένως, το συγκεκριμένο μοντέλο προσομοίωσης είναι ικανό να παρέχει μια αντιπροσωπευτική εικόνα της συνολικής παραγωγής TAEE στη μονάδα μακροπρόθεσμα.

6.6 Πρόταση βελτίωσης του διαχωρισμού αιθανόλης-νερού στη διεργασία μέσω της μεθόδου εκχυλιστικής απόσταξης

Στο τελευταίο στάδιο της υπό μελέτη διεργασίας, πραγματοποιείται διαχωρισμός του μίγματος νερού και αιθανόλης (που προέρχεται από τη στήλη εκχύλισης N-4905) στην στήλη κλασμάτωσης N-4906. Σκοπός του διαχωρισμού είναι η ανάκτηση της αιθανόλης, που δεν αντέδρασε, ώστε να επιστρέψει στην τροφοδοσία του αρχικού αντιδραστήρα (K-4901), αφού πρώτα αναμιχθεί με «φρέσκια» αιθανόλη. Το νερό επιστρέφει στην στήλη εκχύλισης N-4905 όπου χρησιμοποιείται ως διαλύτης. Λόγω του σχηματισμού αζεοτρόπου μεταξύ των δύο συστατικών (αζεοτροπική μολαρική σύσταση: ~91% αιθανόλη σε ατμοσφαιρική πίεση), η ανάκτηση καθαρής αιθανόλης μέσω συμβατικής απόσταξης είναι αδύνατη, γεγονός το οποίο αποτρέπει την συνεχή ανακυκλοφορία της καθαρής αιθανόλης στη διεργασία, καθώς αυτό θα προκαλούσε σταδιακή συσσώρευση νερού. Για την βελτίωση του διαχωρισμού προτείνεται μια εναλλακτική διάταξη με χρήση της μεθόδου εκχυλιστικής απόσταξης.

Η εκχυλιστική απόσταξη συνιστά μία μέθοδο που επιτρέπει τον πλήρη διαχωρισμό συστατικών που σχηματίζουν αζεότροπο. Κατά τη συγκεκριμένη μέθοδο στη στήλη εισάγεται μια επιπλέον ουσία, ο διαλύτης, που έχει σχετικά υψηλό σημείο βρασμού και δεν σχηματίζει αζεότροπο με κανένα από τα συστατικά του μίγματος προς διαχωρισμό. Ο διαλύτης αλληλοεπιδρά διαφορετικά με καθένα από τα συστατικά επηρεάζοντας τη πτητικότητα τους, με αποτέλεσμα να είναι δυνατός ο διαχωρισμός τους μέσω απόσταξης. Έτσι στην κορυφή της στήλης παραλαμβάνεται το ελαφρύτερο από τα δύο συστατικά και στον πυθμένα ένα μίγμα που περιέχει το βαρύτερο συστατικό και τον διαλύτη, το οποίο στη συνέχεια, μπορεί να διαχωριστεί μέσω απλής απόσταξης. Η εκχυλιστική απόσταξη με διαλύτη αιθυλενογλυκόλη ($C_2H_6O_2$) είναι μια εκ των πολλών μεθόδων που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία, για την παραγωγή άνυδρης αιθυλικής αλκοόλης. Το πλεονέκτημα της συγκεκριμένης, έναντι μεθόδων όπως η απόσταξη υπό κενό ή η προσρόφηση σε μοριακά κόσκινα, είναι οι χαμηλές ενεργειακές απαιτήσεις και το σχετικά χαμηλό λειτουργικό κόστος.[43].

6.6.1 Εισαγωγή διάταξης εκχυλιστικής απόσταξης στον προσομοιωτή

Μια τυπική διάταξη εκχυλιστικής απόσταξης αποτελείται από 2 στήλες: την πρώτη στήλη (Extractive Column), όπου γίνεται ανάκτηση του ελαφρύτερου συστατικού και μία δεύτερη (Recovery Column) όπου διαχωρίζεται ο διαλύτης από το «βαρύ» συστατικό. Ωστόσο, λαμβάνοντας υπόψη τον σχεδιασμό ενεργειακά ολοκληρωμένων διεργασιών εκχυλιστικής απόσταξης, προτείνεται εναλλακτική διάταξη με 3 στήλες (Σχήμα 6.9), η οποία επιτρέπει την παραγωγή αιθανόλης υψηλής καθαρότητας με χαμηλότερη κατανάλωση ενέργειας σε σχέση με τη συμβατική διάταξη δύο στηλών. Ειδικότερα, στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι η προσθήκη μιας επιπλέον στήλης στο τέλος της διάταξης, η οποία εξυπηρετεί στην ανακυκλοφορία του υπολείμματος αιθανόλης που δεν διαχωρίστηκε στην αρχική στήλη, συμβάλλει στη μείωση της συνολικής κατανάλωσης ενέργειας (καθίκον αναβραστήρων) της διάταξης ανά kg καθαρής αιθανόλης που παραλαμβάνεται [43]. Η διερεύνηση του συγκεκριμένου διαχωρισμού γίνεται με σκοπό την ενσωμάτωσή του, στη διεργασία παραγωγής ΤΑΕΕ η οποία χαρακτηρίζεται από πολύ υψηλές μαζικές ροές και επομένως ο παράγοντας του ενεργειακού κόστους είναι ιδιαίτερα σημαντικός. Ο προτεινόμενος διαχωρισμός αξιολογείται σε σύγκριση με τον τρέχοντα διαχωρισμό αιθανόλης-νερού της διεργασίας στη στήλη N-4906. Για την εύστοχη σύγκριση αλλά και για την διευκόλυνση των υπολογισμών, σε πρώτη φάση, οι δύο διατάξεις μελετώνται απομονωμένες από την υπόλοιπη διεργασία.

Πίνακας 6.17: Λειτουργικά χαρακτηριστικά διατάξεων διαχωρισμού του μίγματος αιθανόλης-νερού

	Τρέχων διαχωρισμός N-4906	Μέθοδος εκχυλιστικής απόσταξης		
		Extractive Column	Recovery Column	Concentrate Column
αριθμός δίσκων	55	25	12	25
δίσκος τροφοδοσίας	27	22	6	16
δίσκος τροφοδοσίας διαλύτη	-	7	-	-
πίεση κορυφής (bar)	1.643	1.013	1.013	1.013
πίεση πυθμένα (bar)	2.080	1.013	1.013	1.013
λόγος αναρροής	15	5	0.5	3
τροφοδοσία (kg/h)	15990	15990	59230	12320
τροφοδοσία διαλύτη (kg/h)	-	46920	-	-
ροή αποστάγματος (kg/h)	1359	3677	12320	101
καθήκον συμπυκνωτή (GJ/h)	-53.90	-18.99	-40.90	-0.49
καθήκον αναβραστήρα (GJ/h)	55.75	34.63	51.30	0.71

Πίνακας 6.18: Αποτελέσματα διαχωρισμού στη στήλη N-4906

%Σύσταση σε mole	feed (207)	N-4906 top (208)	N-4906 bottom (209)
αιθανόλη	10.47	84.42	0.07
νερό	89.17	13.23	99.85
υπολείμματα	0.36	2.35	0.08
μαζική ροή (kg/h)	15990	4000	11990
T (°C)	79.9	78.7	120.8

Πίνακας 6.19: Αποτελέσματα διαχωρισμού με εκχυλιστική απόσταξη

%Σύσταση σε mole	feed	Extractive Column top (ανακτώμενη αιθανόλη)	Recovery Column bottom (διαλύτης)	Concentrate Column bottom (ανακτώμενο νερό)
αιθανόλη	10.47	97.38	0	0.26
νερό	89.17	0.09	0	99.67
διαλύτης (MEG)	0	0	100	0.03
υπολείμματα	0.36	2.53	0	0.04
μαζική ροή (kg/h)	15990	3677	46920	12220
T (°C)	77.1	64.7	197.4	95.9

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των δύο διαχωρισμών (Πίνακες 6.18, 6.19), όπως είναι αναμενόμενο, διαπιστώνεται σαφώς καλύτερος διαχωρισμός του μίγματος αιθανόλης-νερού μέσω της μεθόδου εκχυλιστικής απόσταξης. Ειδικότερα, ο προτεινόμενος διαχωρισμός επιτρέπει την ανάκτηση αιθανόλης υψηλότερης καθαρότητας σε σχέση με τον τρέχοντα διαχωρισμό της διεργασίας στην στήλη N-4906. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα και την μικρή αύξηση της ποσότητας καθαρού νερού που παραλαμβάνεται στο τέλος της διεργασίας και προορίζεται για ανακυκλοφορία στη στήλη N-4905.

Ωστόσο, είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι η εκχυλιστική απόσταξη απαιτεί μεγάλη ποσότητα διαλύτη. Στη βιβλιογραφία [43], αναφέρεται ότι η ελάχιστη τιμή του λόγου τροφοδοσίας διαλύτη

προς τροφοδοσίας μίγματος αιθανόλης νερού (S/F molar ratio), για την οποία επιτυγχάνεται πλήρης διαχωρισμός είναι $S/F=1$, πράγμα το οποίο επαληθεύεται και στο εν λόγω μοντέλο προσομοίωσης. Η συγκεκριμένη τιμή μεταφράζεται σε πολύ μεγάλη ποσότητα μαζικής τροφοδοσίας διαλύτη (λόγω του μεγάλου ειδικού βάρους της αιθυλενογλυκόλης), η οποία καθιστά απαραίτητη την επαναχρησιμοποίησή του. Ο προτεινόμενος σχεδιασμός της διάταξης εκχυλιστικής απόσταξης (Σχήμα 6.9) προβλέπει την συνεχή ανακυκλοφορία του διαλύτη, όμως αυτό δεν θα ήταν εφικτό στην πραγματικότητα, για τις συγκεκριμένες συνθήκες λειτουργίας. Η εισαγωγή του διαλύτη στην πρώτη στήλη της διάταξης γίνεται στους 20°C , ωστόσο ο ίδιος παραλαμβάνεται στον πυθμένα της δεύτερης σε πολύ υψηλότερη θερμοκρασία. Η αιθυλενογλυκόλη είναι μια οργανική ένωση που υφίσταται θερμική αποσύνθεση σε θερμοκρασίες άνω των 120°C , και συνεπώς η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας της δεύτερης στήλης ($T_{reb}=197.4^{\circ}\text{C}$) οδηγεί σε καταστροφή του διαλύτη. Η μείωση της θερμοκρασίας του αναβραστήρα της δεύτερης στήλης (Recovery Column) δεν συνιστά λύση του προβλήματος, καθώς οδηγεί σε αναποτελεσματική αφαίρεση του νερού από την αιθυλενογλυκόλη. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη συσσώρευση νερού στην ανακυκλοφορία διαλύτη και τελικά την υποβάθμιση του διαχωρισμού αιθανόλης-νερού. Συμπερασματικά, κρίνεται απαραίτητη η διερεύνηση της χρήσης εναλλακτικού διαλύτη για την εκχυλιστική απόσταξη.

6.6.2 Επιλογή διαλύτη εκχυλιστικής απόσταξης

Λαμβάνοντας υπόψη τους περιορισμούς που αναφέρθηκαν, διερευνάται η χρήση της τριαιθυλενογλυκόλης ή TEG ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_4$) και της γλυκερόλης ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$), οι οποίες αναφέρονται ως κατάλληλοι οργανικοί διαλύτες για διεργασίες εκχυλιστικής απόσταξης [44, 45]. Ειδικότερα, γίνεται προσομοίωση της εκχυλιστικής απόσταξης και με τους τρεις διαλύτες (MEG, TEG, glycerol) θέτοντας τον περιορισμό ότι η θερμοκρασία της δεύτερης στήλης δεν θα ξεπερνάει το σημείο θερμικής αποσύνθεσης του εκάστοτε διαλύτη. Η αιθυλενογλυκόλη αποσυντίθεται στους 120°C , η τριαιθυλενογλυκόλη στους 207°C , ενώ η γλυκερόλη ξεκινά να αποσυντίθεται στους 290°C όπου είναι και το κανονικό σημείο βρασμού της.

Σημειώνεται ότι για την εξασφάλιση αξιόπιστων αποτελεσμάτων, χρησιμοποιήθηκαν ελεγμένες παράμετροι NRTL (βλ. Παράρτημα II) όσον αφορά τα δυαδικά συστήματα νερού και αιθανόλης με τις εν λόγω ουσίες. Η εκτίμηση των παραμέτρων αλληλεπίδρασης των διαλυτών με τις υπόλοιπες ουσίες του συστήματος (που καταλήγουν στην εκχυλιστική απόσταξη ως ακαθαρσίες) γίνεται από το Petro-SIM μέσω της μεθόδου UNIFAC.

Πίνακας 6.20: Σύγκριση της επίδρασης διαλύτη στα λειτουργικά χαρακτηριστικά της διάταξης εκχυλιστικής απόσταξης

	Διαλύτης: MEG			Διαλύτης: TEG			Διαλύτης: γλυκερόλη		
	Extractive Column	Recovery Column	Concentrate Column	Extractive Column	Recovery Column	Concentrate Column	Extractive Column	Recovery Column	Concentrate Column
αριθμός δίσκων	25	12	25	25	12	25	25	12	25
δίσκος τροφοδοσίας	22	6	13	22	6	13	22	6	13
δίσκος τροφοδοσίας διαλύτη	7	-	-	6	-	-	7	-	-
πίεση κορυφής (bar)	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013
πίεση πυθμένα (bar)	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013
λόγος αναρροής	10	2	10	9	10	3	10	10	3
τροφοδοσία (kg/h)	16110	32080	12790	16100	31840	12540	16080	35380	12390
τροφοδοσία διαλύτη (kg/h)	19290	-	-	19310	-	-	23000	-	-
ροή αποστάγματος (kg/h)	3322	12790	124	3559	12540	109	3690	12390	91.1
θερμοκρασία συμπυκνωτή (°C)	61.8	93.5	78.4	63.7	96.1	80.9	64.7	98.2	83.4
θερμοκρασία αναβραστήρα (°C)	102.8	119	94.1	102.8	204.9	96.7	109.3	286.9	98.7
καθήκον συμπυκνωτή (GJ/h)	-35.3	-82.1	-1.2	-31.8	-300	-0.5	-34.8	-299	-0.5
καθήκον αναβραστήρα (GJ/h)	41.6	82.6	1.3	36.5	305	0.5	36.1	311	0.5

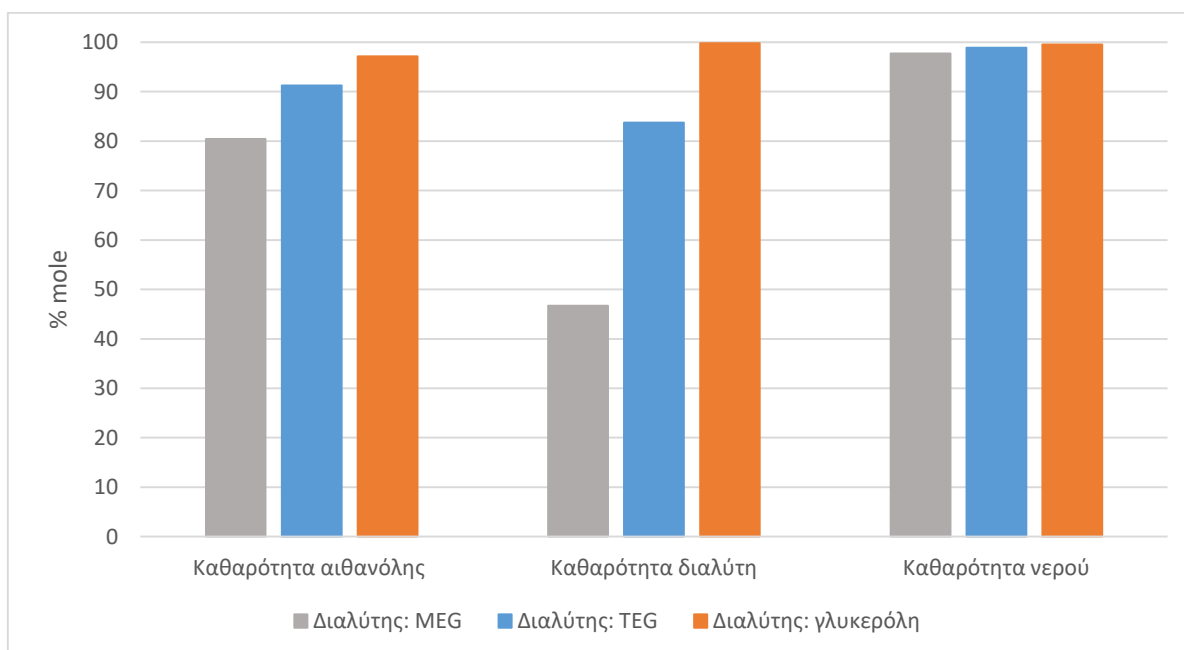
Πίνακας 6.21: Σύγκριση αποτελεσμάτων διαχωρισμού εκχυλιστικής απόσταξης με διαφορετικούς διαλύτες

%Σύσταση σε mole	feed	Διαλύτης: MEG			Διαλύτης: TEG			Διαλύτης: γλυκερόλη		
		ανακτώμενη αιθανόλη	ανακτώμενος διαλύτης	ανακτώμενο νερό	ανακτώμενη αιθανόλη	ανακτώμενος διαλύτης	ανακτώμενο νερό	ανακτώμενη αιθανόλη	ανακτώμενος διαλύτης	ανακτώμενο νερό
αιθανόλη	10.47	80.46	0	2.13	91.24	0	1.04	97.14	0	0.36
νερό	89.17	16.73	53.3	97.73	6.00	16.24	98.88	0.10	0.17	99.57
διαλύτης	0	0	46.7	0	0	83.76	0	0	99.83	0
υπολείμματα	0.36	2.81	0	0.14	2.76	0	0.08	2.76	0	0.07
μαζική ροή (kg/h)	16000	3322	19290	12670	3559	19310	12430	3690	22990	12300
T (°C)	79.9	61.7	119	94.1	63.7	204.9	96.7	64.7	286.9	98.4

Όπως παρατηρείται στον Πίνακα 6.21, η εκχυλιστική απόσταξη με διαλύτη MEG δεν επιφέρει ικανοποιητικό διαχωρισμό του μίγματος αιθανόλης-νερού όταν τίθεται ο περιορισμός επαναχρησιμοποίησης του διαλύτη. Πιο συγκεκριμένα, η λειτουργία της δεύτερης στήλης (Recovery Column) στην ανώτατη επιτρεπτή θερμοκρασία (ώστε να αποτρέπεται η αποσύνθεση του οργανικού διαλύτη), οδηγεί σε συσσώρευση μεγάλης ποσότητας νερού στην ανακυκλοφορία διαλύτη, πράγμα που μειώνει την απόδοση του διαχωρισμού αιθανόλης-νερού. Μάλιστα η περιεκτικότητα νερού στο ρεύμα ανακτώμενης αιθανόλης αυξάνεται σε σημείο που καθιστά ανούσια την χρήση MEG, μιας και ο τρέχων διαχωρισμός της διεργασίας στην στήλη N-4906 δίνει αντίστοιχα αποτελέσματα. Καλύτερη εναλλακτική της MEG συνιστά η TEG, για την οποία σημειώνεται μικρότερη συσσώρευση νερού στο ρεύμα του διαλύτη και παραλαμβάνεται αιθανόλη υψηλότερης καθαρότητας (91.24%). Ο βέλτιστος διαχωρισμός επιτυγχάνεται με χρήση γλυκερόλης ως διαλύτη, η οποία διαχωρίζεται πλήρως από το νερό (99.83% mol) στη δεύτερη στήλη και επιτρέπει την ανάκτηση αιθανόλης καθαρότητας 97.14%. Σημειώνεται ότι το συγκεκριμένο ρεύμα αιθανόλης περιέχει 2.76% υπολειμματικών ακαθαρσιών και μόλις 0.1% νερό, γεγονός που καταδεικνύει άριστο διαχωρισμό νερού και αιθανόλης. Ως εκ τούτου εξάγεται το συμπέρασμα ότι ο ικανοποιητικός διαχωρισμός μέσω εκχυλιστικής απόσταξης προϋποθέτει δύο πράγματα:

1. Γραμμομοριακός λόγος τροφοδοσίας διαλύτη προς τροφοδοσία μίγματος: $S/F \geq 1$
2. Ο διαλύτης που τροφοδοτείται στη στήλη εκχυλιστικής απόσταξης να είναι υψηλής καθαρότητας.

Η επίδραση της χρήσης διαφορετικού διαλύτη στην καθαρότητα των ανακτώμενων συστατικών αποτυπώνεται στο Διάγραμμα 6.22.

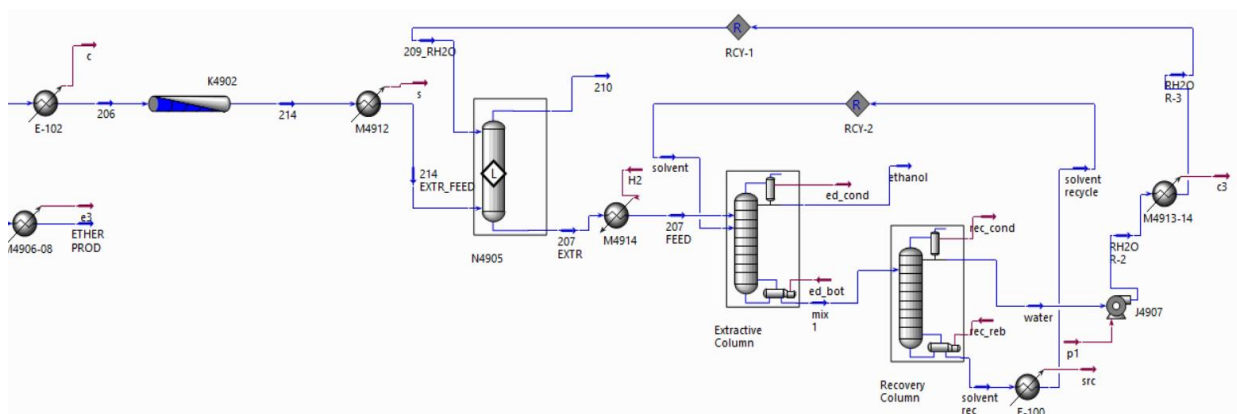


Διάγραμμα 6.22: Σύγκριση της επίδρασης του διαλύτη εκχυλιστικής απόσταξης στην καθαρότητα των ανακτώμενων συστατικών

Ανακεφαλαιώνοντας, και οι τρεις οργανικοί διαλύτες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για το διαχωρισμό του μίγματος αιθανόλης νερού μέσω εκχυλιστικής απόσταξης. Ωστόσο λόγω της κλίμακας της διεργασίας υπό μελέτη, κρίνεται απαραίτητη η συνεχής επαναχρησιμοποίηση του διαλύτη, προκειμένου να είναι συμφέρουσα η προσθήκη της προτεινόμενης διάταξης. Κατόπιν του περιορισμού που ορίζεται για την αποφυγή της θερμικής αποσύνθεσης του διαλύτη, προκύπτει ότι η γλυκερόλη συνιστά την βέλτιστη επιλογή. Στο σημείο αυτό, αξίζει να αναφερθεί ότι η γλυκερόλη παραλαμβάνεται σε υψηλές ποσότητες ως παραπροϊόν κατά την παραγωγή βιοντίζελ και συνεπώς η απαιτούμενη ποσότητα διαλύτη θα μπορούσε να παρέχεται από τις ίδιες εγκαταστάσεις διυλιστηρίου. Όσον αφορά τις συνθήκες λειτουργίας της διάταξης εκχυλιστικής απόσταξης (Πίνακας 6.20) παρατηρείται σημαντική αύξηση του καθήκοντος αναβραστήρα στις περιπτώσεις της TEG και της γλυκερόλης. Πιο συγκεκριμένα το απαιτούμενο συνολικό καθήκον θέρμανσης για τη διάταξη εκχυλιστικής απόσταξης ανέρχεται στα 347 GJ/h και συνιστά μεγάλη αύξηση σε σχέση με τις απαιτήσεις της στήλης N-4906 που δεν ξεπερνούν τα 56 GJ/h (Πίνακας 6.17). Για την βέλτιστη αξιοποίηση της πλεονάζουσας θερμότητας προτείνεται η χρήση εναλλάκτη και όχι αερόψυκτου για την ψύξη του διαλύτη καθώς και για τη συμπύκνωση του ρεύματος κορυφής της δεύτερης στήλης (Σχήμα 6.9). Επίσης, διαπιστώνεται ότι η τρίτη εν σειρά στήλη (Concentrate Column) δεν έχει ουσιαστική προσφορά στο σύστημα διαχωρισμού, καθώς η ποσότητα αποστάγματος που ανατροφοδοτεί στην αρχή της διάταξης είναι αμελητέα. Μάλιστα, στην περίπτωση της γλυκερόλης αυτή η ποσότητα είναι καθαρό νερό, δεδομένου ότι οι διαχωρισμοί των δύο προηγούμενων σταδίων είναι πλήρεις, και επομένως η τελευταία στήλη αφαιρείται από τον τελικό σχεδιασμό της προτεινόμενης διάταξης.

6.6.3 Ενσωμάτωση διάταξης εκχυλιστικής απόσταξης στη διεργασία παραγωγής TAEΕ

Η μελέτη του προτεινόμενου διαχωρισμού έγινε εξαρχής σε ρεύματα αντιπροσωπευτικά της τυπικής λειτουργίας της μονάδας παραγωγής TAEΕ. Ωστόσο για την τελική αξιολόγηση γίνεται προσομοίωση ολόκληρης της διεργασίας παραγωγής TAEΕ κατόπιν ενσωμάτωσης της διάταξης εκχυλιστικής απόσταξης.



Σχήμα 6.10: Τελικό στάδιο διεργασίας ύστερα από ενσωμάτωση της προτεινόμενης διάταξης εκχυλιστικής απόσταξης

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.10, από τη διάταξη εκχυλιστικής απόσταξης παραλείπεται η τρίτη εν σειρά στήλη (Concentrate Column) η οποία κρίθηκε ότι δεν προσφέρει ουσιαστικό έργο στο δεδομένο σύστημα. Έτσι, η στήλη N-4906 της πραγματικής διεργασίας των ΕΛΠΕ αντικαθίσταται από δύο στήλες (Extractive Column & Recovery Column). Σε αντιστοιχία με την υπάρχουσα διεργασία, το νερό που παραλαμβάνεται στο τέλος της διάταξης επανακυκλοφορεί στην στήλη εκχύλισης N-4905. Ως διαλύτης της εκχυλιστικής απόσταξης (solvent), χρησιμοποιείται γλυκερόλη η οποία προέκυψε ως ο καλύτερος διαλύτης για τον διαχωρισμό του μίγματος αιθανόλη-νερό.

Για την αξιολόγηση του τελικού σχεδιασμού μελετώνται δύο cases. Στο πρώτο χρησιμοποιούνται οι τροφοδοσίες του εγχειριδίου του κατασκευαστή της μονάδας (CD Tech), και στο δεύτερο οι βιομηχανικές τροφοδοσίες από 5/2/2020. Σε κάθε περίπτωση τα αποτελέσματα συγκρίνονται με τα αντίστοιχα αποτελέσματα της προσομοίωσης της διεργασίας χωρίς την εκχυλιστική απόσταξη. Η επιλογή της ημερομηνίας έγινε με σκοπό να υπάρχει σημαντική διαφορά μεταξύ των αρχικών ροών τροφοδοσίας στα δύο cases, ώστε να είναι εφικτή η παρατήρηση τυχόν επιδράσεων της συγκεκριμένης παραμέτρου στον τελικό διαχωρισμό. Στα δεδομένα εγχειριδίου αναφέρεται αρχική τροφοδοσία LLCN ίση με 44 tn/h, ενώ για τις 5/2/2020 καταγράφεται αρχική τροφοδοσία 51 tn/h.

Προσομοίωση με δεδομένα εγχειριδίου CD Tech:

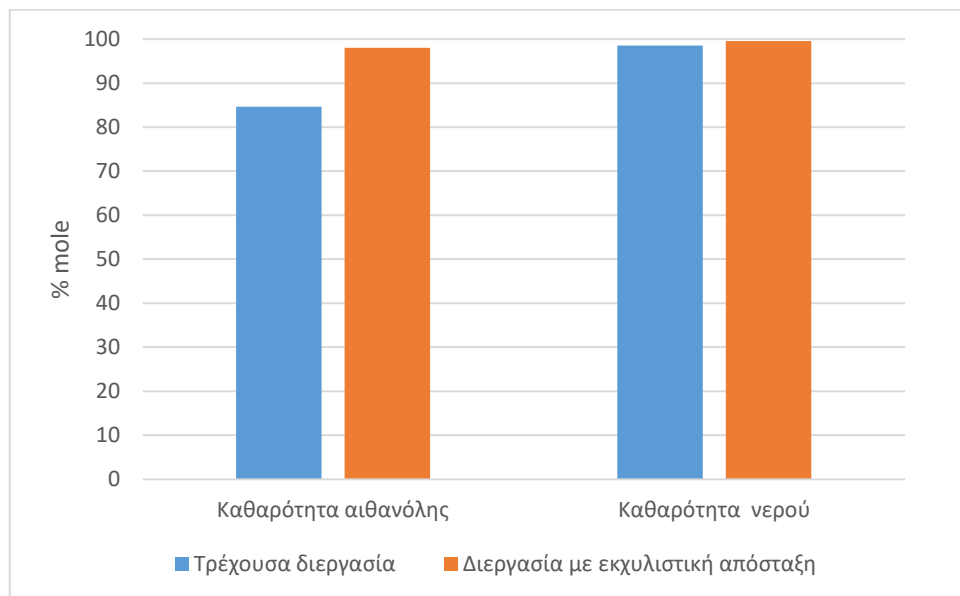
Πίνακας 6.22: Σύγκριση λειτουργικών χαρακτηριστικών διάταξης διαχωρισμού αιθανόλης νερού της διεργασίας πριν και μετά την προσθήκη της εκχυλιστικής απόσταξης (προσομοίωση με δεδομένα CD Tech)

	Τρέχουσα διεργασία	Διεργασία με εκχυλιστική απόσταξη	
	N-4906	Extractive Column	Recovery Column
αριθμός δίσκων	55	25	12
δίσκος τροφοδοσίας	27	22	6
δίσκος τροφοδοσίας διαλύτη	-	7	-
πίεση κορυφής (bar)	1.643	1.013	1.013
πίεση πυθμένα (bar)	2.08	1.013	1.013
λόγος αναρροής	15	8	10
τροφοδοσία (kg/h)	23420	23470	45960
τροφοδοσία διαλύτη (kg/h)	-	25000	-
ροή αποστάγματος (kg/h)	2611	2511	20960
θερμοκρασία συμπυκνωτή (°C)	79	67	98
θερμοκρασία αναβραστήρα (°C)	117	106	287
καθήκον συμπυκνωτή (GJ/h)	-38.5	-19.3	-507
καθήκον αναβραστήρα (GJ/h)	41.8	26.0	520

Πίνακας 6.23: Σύγκριση τελικών σταδίων διαχωρισμού της διεργασίας πριν και μετά την προσθήκη εκχυλιστικής απόσταξης (προσομοίωση με δεδομένα CD Tech)

%Σύσταση σε mole	Τρέχουσα διεργασία					Διεργασία με εκχυλιστική απόσταξη					
	214 EXTR Feed	210 C5 Raffinate	207 Feed	208 Ethanol	209 Water Rec	214 EXTR Feed	210 C5 Raffinate	207 Feed	Solvent	208 Ethanol	209 Water Rec
αιθανόλη	12.03	0.41	5.59	84.67	1.31	12.03	0.08	4.63	0	98.01	0.25
νερό	1.16	0.27	94.15	13.38	98.53	1.16	0.26	95.15	0.16	0.08	99.6
διαλύτης (γλυκερόλη)	0	0	0	0	0	0	0	0	99.84	0	0
υπολείμματα	86.81	99.32	0.26	1.95	0.16	86.81	99.66	0.22	0	1.91	0.15
μαζική ροή (kg/h)	30320	27780	23420	2611	20810	30320	27740	23470	25000	2511	20960
T (°C)	44	44	78	79	116.7	44	44	78	40	67	98

*Ο όρος «υπολείμματα» αναφέρεται στο άθροισμα περιεκτικότητας όλων των συστατικών εκτός της αιθανόλης, του νερού και της γλυκερόλης. Στα ρεύματα 214 και 210 τα συστατικά αυτά δεν συνιστούν υπολειμματικές ακαθαρσίες αλλά τα κύρια προϊόντα της διεργασίας και τα αδρανή συστατικά.



Διάγραμμα 6.23: Σύγκριση καθαρότητας ανακτώμενων συστατικών στο τελικό στάδιο της διεργασίας πριν και μετά την προσθήκη της διάταξης εκχυλιστικής απόσταξης (προσομοίωση με δεδομένα CD Tech)

Όπως είναι αναμενόμενο, η ενσωμάτωση της εκχυλιστικής απόσταξης στη διεργασία βελτιώνει σημαντικά τον διαχωρισμό του μίγματος αιθανόλη–νερό. Μέσω της προτεινόμενης διάταξης επιτυγχάνεται ανάκτηση όλης της ποσότητας αιθανόλης που δεν αντέδρασε, σε υψηλή καθαρότητα, (~98%) ενώ οι εμπλεκόμενοι διαλύτες επαναχρησιμοποιούνται με τον βέλτιστο τρόπο μέσω συνεχούς ανακυκλοφορίας (γλυκερόλη στη στήλη εκχυλιστικής απόσταξης και νερό στη στήλη εκχύλισης N4905). Η βελτίωση του τελικού διαχωρισμού δεν έχει αισθητή επίδραση στη λειτουργία της στήλης εκχύλισης N-4905, καθώς και στις δύο περιπτώσεις πραγματοποιείται ανακυκλοφορία

καθαρού νερού. Ωστόσο, παρατηρείται ότι στην περίπτωση της εκχυλιστικής απόσταξης το ανακτώμενο ρεύμα νερού παραλαμβάνεται σε αρκετά χαμηλότερη θερμοκρασία, πράγμα που έχει ως αποτέλεσμα την μείωση του καθήκοντος ψύξης του εναλλάκτη M4913-14.

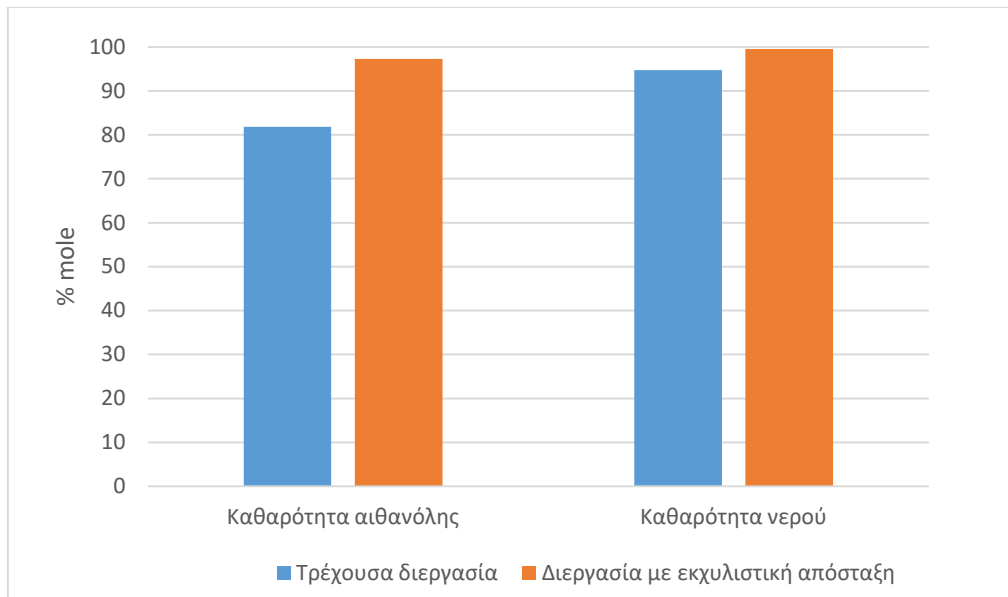
Προσομοίωση με δεδομένα διυλιστηρίου από 5/2/2020

Πίνακας 6.24: Σύγκριση λειτουργικών χαρακτηριστικών διάταξης διαχωρισμού αιθανόλης-νερού της διεργασίας πριν και μετά την προσθήκη της εκχυλιστικής απόσταξης (προσομοίωση με δεδομένα διυλιστηρίου από 5/2/2020)

	Τρέχουσα διεργασία N-4906	Διεργασία με εκχυλιστική απόσταξη	
		Extractive Column	Recovery Column
αριθμός δίσκων	55	25	12
δίσκος τροφοδοσίας	27	22	6
δίσκος τροφοδοσίας διαλύτη	-	7	-
πίεση κορυφής (bar)	1.643	1.013	1.013
πίεση πυθμένα (bar)	2.08	1.013	1.013
λόγος αναρροής	15	3	1
τροφοδοσία (kg/h)	16330	16330	38210
τροφοδοσία διαλύτη (kg/h)	-	23950	-
ροή αποστάγματος (kg/h)	1721	2071	14260
θερμοκρασία συμπυκνωτή (°C)	66.7	63	96
θερμοκρασία αναβραστήρα (°C)	110.1	108	287
καθήκον συμπυκνωτή (GJ/h)	-25.6	-7.16	-62.8
καθήκον αναβραστήρα (GJ/h)	27.4	13.7	74.9

Πίνακας 6.25: Σύγκριση τελικών σταδίων διαχωρισμού της διεργασίας πριν και μετά την προσθήκη εκχυλιστικής απόσταξης (προσομοίωση με δεδομένα διυλιστηρίου από 5/2/2020)

%Molar composition	Τρέχουσα διεργασία					Διεργασία με εκχυλιστική απόσταξη					
	214 EXTR Feed	210 C5 Raffinate	207 Feed	208 Ethanol	209 Water Rec	214 EXTR Feed	210 C5 Raffinate	207 Feed	Solvent	208 Ethanol	209 Water Rec
αιθανόλη	9.19	1.12	8.89	81.84	5.03	9.19	0.08	5.49	0	97.26	0.27
νερό	0.05	0.56	90.64	12.86	94.75	0.05	0.55	94.19	0.16	0.06	99.54
διαλύτης (γλυκερόλη)	0	0	0	0	0	0	0	0	99.84	0	0
υπολείμματα	90.76	98.32	0.47	5.3	0.22	90.76	99.37	0.32	0	2.68	0.19
μαζική ροή (kg/h)	33000	30970	16330	1721	14610	33000	30970	16330	23950	2071	14260
T (°C)	46	47	46	67	110	46	49	80	30	63	96



Διάγραμμα 6.24: Σύγκριση καθαρότητας ανακτώμενων συστατικών στο τελικό στάδιο της διεργασίας πριν και μετά την προσθήκη της διάταξης εκχυλιστικής απόσταξης (προσομοίωση με δεδομένα διωλιστηρίου από 5/2/2020)

Οι παρατηρήσεις από τη σύγκριση με τα βιομηχανικά δεδομένα είναι αντίστοιχες με αυτές του πρώτου case (προσομοίωση με δεδομένα CD Tech) και επαληθεύουν την δυνατότητα ανάκτησης καθαρής αιθανόλης σε συνθήκες μέγιστης τροφοδοσίας της μονάδας. Συγκρίνοντας τις συνθήκες λειτουργίας της διάταξης εκχυλιστικής απόσταξης για τις δύο περιπτώσεις (Πίνακες 6.22, 6.24) παρατηρείται μικρή μείωση της απαιτούμενης ποσότητας διαλύτη (γλυκερόλης) στο δεύτερο case. Όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 6.6.2, προϋπόθεση για την σωστή λειτουργία της στήλης εκχυλιστικής απόσταξης, είναι ο λόγος S/F να είναι μεγαλύτερος ή ίσος της μονάδας. Συνεπώς, υπάρχει άμεση εξάρτηση της απαιτούμενης ποσότητας γλυκερόλης από τη συνολική ποσότητα αιθανόλης που δεν αντέδρασε στα προηγούμενα στάδια της διεργασίας. Για τη διασφάλιση της βέλτιστης λειτουργίας της στήλης σε όλες τις περιστάσεις, συνιστάται η διατήρηση της τροφοδοσίας γλυκερόλης άνω των 26tn/h.

7. Συμπεράσματα

Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής μελετάται η μονάδα παραγωγής αιθέρα ΤΑΕΕ του Διυλιστηρίου ΕΛΠΕ Ασπροπύργου, στο υπολογιστικό περιβάλλον του Petro-SIM 6.2. Κατά τη μελέτη της εν λόγω διεργασίας δημιουργείται μοντέλο προσομοίωσης που συμπεριλαμβάνει όλα τα στάδια της διεργασίας από τον αρχικό αδιαβατικό αντιδραστήρα έως τη στήλη κλασμάτωσης αιθανόλης-νερού. Το τελικό μοντέλο είναι κατάλληλο για τη μελέτη της καταλυτικής απενεργοποίησης των αντιδραστήρων αλλά και τη διερεύνηση προτάσεων βελτιστοποίησης της διεργασίας.

Λαμβάνοντας υπόψη τον μη ιδανικό χαρακτήρα του συστήματος συστατικών της διεργασίας, για την προσομοίωση επιλέγεται το θερμοδυναμικό μοντέλο NRTL-SRK, με σκοπό την ακριβή πρόβλεψη της ισορροπίας φάσεων των μιγμάτων. Κατά την εισαγωγή του θερμοδυναμικού μοντέλου χρησιμοποιούνται ελεγμένες δυαδικές παράμετροι αλληλεπίδρασης (NRTL) για το δεδομένο σύστημα από προηγούμενη προσομοίωση της διεργασίας στο εργαστήριο θερμοδυναμικής, αφού πρώτα γίνει μετασχηματισμός των τιμών ώστε να αντιστοιχούν στην μαθηματική έκφραση NRTL του Petro-SIM. Η ορθότητα του μετασχηματισμού, καθώς και η αξιοπιστία του μοντέλου, ελέγχονται μέσω σύγκρισης με πειραματικά δεδομένα ισορροπίας φάσης ατμού-υγρού. Από τον έλεγχο συνολικά 32 δυαδικών συστημάτων, διαπιστώνεται ότι το μοντέλο προβλέπει με ικανοποιητική ακρίβεια την ισορροπία φάσεων των συστατικών του συστήματος εντός του εύρους θερμοκρασίας και πίεσης στο οποίο λειτουργεί η μονάδα. Ειδικότερα, οι σχετικές αποκλίσεις της πρόβλεψης του μοντέλου δεν ξεπερνούν το 4% σε κανένα δυαδικό μίγμα (μέση τιμή αποκλίσεων $\Delta P\&\Delta T=1.48\%$, $\Delta y = 0.9\%$) με εξαίρεση τα συστήματα ETBE/water και ETOH/nC3, τα οποία ωστόσο αναμένεται να μην επηρεάζουν την ευστοχία του μοντέλου προσομοίωσης, λόγω των πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων ETBE και nC3. Συνεπώς, κρίνεται ότι δεν απαιτείται νέα προσαρμογή στις παραμέτρους που χρησιμοποιούνται και αποδεικνύεται ότι το μοντέλο NRTL-SRK είναι κατάλληλο για την περιγραφή της ισορροπίας φάσεων στη διεργασία.

Για την περιγραφή των 11 εξώθερμων αντιδράσεων, που πραγματοποιούνται στη διεργασία, επιλέγεται να χρησιμοποιηθούν κινητικές παράμετροι μηχανισμού LHHW, ο οποίος αναφέρεται στη βιβλιογραφία ως ο βέλτιστος μηχανισμός για την μοντελοποίηση των αντιδράσεων αιθεροποίησης του συστήματος. Ωστόσο, λόγω περιορισμών του προσομοιωτή όσον αφορά στην εισαγωγή των κινητικών παραμέτρων, δεν είναι εφικτός ο ορισμός της σταθεράς προσρόφησης που χρησιμοποιείται στην έκφραση LHHW του ρυθμού. Για το λόγο αυτό, γίνεται προσαρμογή της κινητικής σταθεράς και συγκεκριμένα του προεκθετικού παράγοντα A της έκφρασης Arrhenius, για κάθε αντίδραση. Η προσαρμογή γίνεται με στόχο την προσέγγιση των δεδομένων που δίνονται από τον κατασκευαστή της μονάδας (εγχειρίδιο CD Tech) για την μετατροπή των αντιδράσεων στον αρχικό αντιδραστήρα της διεργασίας. Επίσης, η χρήση προσαρμοσμένων κινητικών παραμέτρων αφορά μόνο στον καθορισμό των αντιδράσεων των δύο αντιδραστήρων και όχι των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται στη στήλη απόσταξης (N-4903/4), για τις οποίες το Petro-SIM επιτρέπει μόνο τον ορισμό της σταθεράς ισορροπίας ($K_{equilibrium}$). Κατόπιν της προσαρμογής παρατηρείται συμφωνία μεταξύ των αποτελεσμάτων του προσομοιωτή και των δεδομένων του εγχειριδίου της μονάδας όσον αφορά στη μετατροπή των αντιδράσεων του πρώτου αντιδραστήρα. Ως εκ τούτου εξάγεται το συμπέρασμα ότι είναι εφικτή η εύστοχη μοντελοποίηση αντιδράσεων ετερογενούς κατάλυσης (όπως η 11 του συστήματος), ακόμα και χωρίς την εισαγωγή όρου προσρόφησης (από έκφραση LHHW), μέσω προσαρμογής της κινητικής σταθεράς. Οι τελικές προσαρμοσμένες τιμές χρησιμοποιούνται για την προσομοίωση της λειτουργίας των δύο αντιδραστήρων.

Η εισαγωγή της διάταξης της διεργασίας στον προσομοιωτή γίνεται ακολουθώντας τα κατασκευαστικά χαρακτηριστικά του πραγματικού εξοπλισμού και λαμβάνοντας παραδοχές όπου απαιτείται. Διαπιστώνεται ότι η βέλτιστη προσέγγιση για την προσομοίωση της διάταξης απόσταξης

με αντίδραση της μονάδας (στήλης N-4903/4) είναι μέσω της εισαγωγής μιας ενιαίας αποστακτικής στήλης 59 δίσκων, ορίζοντας την διεξαγωγή των αντιδράσεων μεταξύ του 5^{ου} και του 35^{ου} (αρίθμηση δίσκων από πάνω προς τα κάτω). Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται η σωστή προσομοίωση των αντιδράσεων και του ταυτόχρονου διαχωρισμού συστατικών στην εν λόγω διάταξη.

Για την αξιολόγηση της αξιοπιστίας του μοντέλου ως προς την περιγραφή της συνεχούς διεργασίας, τα αποτελέσματα της προσομοίωσης συγκρίνονται με τα δεδομένα του εγχειριδίου της μονάδας CD Tech αλλά και με πραγματικά βιομηχανικά δεδομένα από την κανονική λειτουργία της μονάδας. Η πρώτη σύγκριση καταδεικνύει πολύ καλή πρόβλεψη του μοντέλου προσομοίωσης, καθώς οι αποκλίσεις που σημειώνονται στις συστάσεις όλων των ρευμάτων της διεργασίας είναι αμελητέες. Η μόνη αξιοσημείωτη διαφορά που εντοπίζεται, αφορά σε σχετικά μικρή υποτίμηση της παραγωγής ΤΑΕΕ στον τελικό αντιδραστήρα (K-4902). Η συνολική απόδοση της διεργασίας ως προς την παραγωγή ΤΑΕΕ (συνολική μετατροπή ισοαμυλενίων) σύμφωνα με το μοντέλο ισούται με 84.6% και η σχετική απόκλιση από το εγχειρίδιο είναι μόλις 3.8%. Από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων με τα δεδομένα διυλιστηρίου από 20/5/2020 προκύπτουν αισθητές αποκλίσεις όσον αφορά τη παραγωγή ΤΑΕΕ στους δύο αδιαβατικούς αντιδραστήρες, οι οποίες αποδίδονται, ως ένα βαθμό, στην καταλυτική απενεργοποίηση. Παρά τις αυξημένες αποκλίσεις που παρατηρούνται, η σχετική απόκλιση της συνολικής παραγωγής ΤΑΕΕ παραμένει κάτω από το 4% και στη δεύτερη περίπτωση σύγκρισης. Ακόμα, το μοντέλο παρουσιάζει ικανοποιητική πρόβλεψη των θερμοκρασιακών προφίλ του αρχικού αντιδραστήρα και της στήλης απόσταξης με αντίδραση αλλά όχι του τελικού αντιδραστήρα. Η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων, δείχνει ότι σε γενικές γραμμές το μοντέλο επιτυγχάνει ικανοποιητική προσέγγιση της διεργασίας, αλλά αδυνατεί να προβλέψει με ακρίβεια την μετατροπή ισοαμυλενίων (2M1B=, 2M2B=) στα τρία επιμέρους στάδια (PR, RD, FR) όταν αλλάζουν οι αρχικές ροές τροφοδοσίας.

Για την αύξηση του βαθμού αξιοπιστίας του μοντέλου προσομοίωσης, αλλά και για την δυνατότητα αξιοποίησής του για τη μελέτη της διεργασίας σε βάθος χρόνου, κρίνεται αναγκαία η εισαγωγή της καταλυτικής απενεργοποίησης στην κινητική των αντιδράσεων παραγωγής ΤΑΕΕ. Θεωρώντας το χρόνο λειτουργίας της μονάδας (από την έναρξη παραγωγής ΤΑΕΕ) ως ανεξάρτητη μεταβλητή για την απενεργοποίηση, γίνεται προσαρμογή των κινητικών παραμέτρων (προεκθετικού παράγοντα A) στο διάστημα λειτουργίας 2020-2023, και στη συνέχεια συσχέτιση των τελικών τιμών μέσω μαθηματικής εξίσωσης. Σημειώνεται ότι η συσχέτιση μορφής powerlaw δίνει τη βέλτιστη προσαρμογή στις προκύπτουσες τιμές και συνεπώς αποτυπώνει καλύτερα την καταλυτική απενεργοποίηση συναρτήσει του χρόνου. Από την εν λόγω συσχέτιση προκύπτουν δύο εξισώσεις υπολογισμού κινητικών παραμέτρων που συμβαδίζουν με την απενεργοποίηση του αρχικού αντιδραστήρα. Η πρόβλεψη απενεργοποίησης των εξισώσεων αξιολογείται μέσω εισαγωγής των υπολογιζόμενων τιμών στον προσομοιωτή και σύγκριση των αποτελεσμάτων με πραγματικά δεδομένα διυλιστηρίου. Προκύπτει ικανοποιητική πρόβλεψη της απενεργοποίησης για τον αρχικό αντιδραστήρα, αλλά όχι για τον τελικό, πράγμα που είναι αναμενόμενο δεδομένου ότι ο ρυθμός απενεργοποίησής είναι διαφορετικός για κάθε αντιδραστήρα (λόγω της σημαντικής διαφοράς στην τροφοδοσία αντιδρώντων). Παρά την παράληψη της εκτίμησης παραμέτρων που επηρεάζουν σημαντικά την απόδοση των αντιδράσεων, η μέση σχετική απόκλιση του μοντέλου για τη συνολική μετατροπή ισοαμυλενίων δεν υπερβαίνει το 10%.

Το τελικό μοντέλο προσομοίωσης χρησιμοποιείται για την διερεύνηση βελτιστοποίησης του διαχωρισμού του μίγματος αιθανόλης-νερού που πραγματοποιείται στο τέλος της διεργασίας. Συγκεκριμένα, διερευνάται η αξιοποίηση της μεθόδου εκχυλιστικής απόσταξης για την ανάκτηση καθαρής, αιθανόλης η οποία θα μπορεί να ανατροφοδοτείται απευθείας στον αρχικό αντιδραστήρα. Κατά τη μελέτη του προτεινόμενου διαχωρισμού αναγνωρίζεται η αναγκαιότητα

επαναχρησιμοποίησης του διαλύτη της εκχυλιστικής απόσταξης και λαμβάνοντας υπόψη τους λειτουργικούς περιορισμούς της διεργασίας εξετάζεται η χρήση τριών διαφορετικών οργανικών διαλυτών. Ως βέλτιστη επιλογή προκύπτει η γλυκερόλη μέσω της οποίας είναι εφικτή η ανάκτηση καθαρής αιθανόλης και η συνεχής ανακυκλοφορία διαλύτη στην διάταξη. Αφού ολοκληρωθεί ο σχεδιασμός της εκχυλιστικής απόσταξης, η προτεινόμενη διάταξη ενσωματώνεται στην υπόλοιπη διεργασία και μελετάται η βελτίωση του διαχωρισμού σε σχέση με την κανονική λειτουργία της μονάδας. Τα αποτελέσματα αποτυπώνουν σημαντική βελτίωση του εν λόγω διαχωρισμού με αύξηση της καθαρότητας της ανακτώμενης αιθανόλης από 85% (σύσταση mole) σε 98%. Βέβαια είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι η βελτίωση του διαχωρισμού, μέσω της προτεινόμενης διάταξης, συνεπάγεται αύξηση στο πάγιο κόστος σε σχέση με τον αρχικό σχεδιασμό της μονάδας (λόγω της προσθήκης επιπλέον αποστακτικής στήλης), καθώς και αύξηση της απαιτούμενης θερμότητας κατά τη λειτουργία της διεργασίας.

8. Προτάσεις για μελλοντική εργασία

Μέσα από την αναλυτική μελέτη της διεργασίας, κατά την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής, προκύπτουν συμπεράσματα και παρατηρήσεις που οδηγούν στην ανάδειξη αντικειμένων μελλοντικής έρευνας. Στο πλαίσιο εμβάθυνσης του ερευνητικού έργου επί της συγκεκριμένης διεργασίας προτείνεται η διερεύνηση των εξής θεμάτων:

1. Κατά την κινητική μοντελοποίηση του συστήματος πραγματοποιείται μη ιδανική εισαγωγή των κινητικών των αντιδράσεων για τη στήλη απόσταξης με αντίδραση, πράγμα εμποδίζει οποιαδήποτε επέμβαση στην κινητική τους. Προκειμένου να μπορεί να μελετηθεί το φαινόμενο καταλυτικής απενεργοποίησης και στη στήλη RD, προτείνεται η διερεύνηση εναλλακτικής προσέγγισης κινητικής μοντελοποίησης των αντιδράσεων της στήλης.
2. Για την ανάπτυξη του κινητικού μοντέλου που χρησιμοποιείται στην προσομοίωση κρίνεται απαραίτητη η προσαρμογή του προεκθετικού παράγοντα A της κινητικής σταθεράς των αντιδράσεων. Τόσο για την αρχική ανάπτυξη του κινητικού μοντέλου όσο και κατά τη μελέτη της καταλυτικής απενεργοποίησης έγινε προσαρμογή των κινητικών παραμέτρων μόνο για το αρχικό αντιδραστήρα. Ωστόσο για την καλύτερη προσέγγιση της λειτουργίας του τελικού αδιαβατικού αντιδραστήρα προτείνεται η χρήση διαφορετικών παραμέτρων, οι οποίες θα προκύπτουν από προσαρμογή στα δικά του δεδομένα.
3. Αποδεικνύεται ότι η γήρανση του καταλύτη των αντιδραστήρων μπορεί να συσχετιστεί με το χρόνο. Ωστόσο, όπως είναι εμφανές στα δεδομένα διυλιστηρίου, η απόδοση των αντιδράσεων, επηρεάζεται παροδικά και από άλλους παράγοντες απενεργοποίησης. Συνεπώς, θα μπορούσαν να διερευνηθούν περισσότεροι παράγοντες μείωσης της μετατροπής ισοαμυλενίων, όπως η συγκέντρωση διενίων στην τροφοδοσία ελαφριάς νάφθας ή η ποσότητα νερού στην τροφοδοσία αιθανόλης.
4. Τα αποτελέσματα της μελέτης του διαχωρισμού αιθανόλης-νερού δείχνουν ότι η μέθοδος εκχυλιστικής απόσταξης μπορεί να ενσωματωθεί στην διεργασία παραγωγής ΤΑΕΕ, από πλευράς σχεδιασμού, για την ανάκτηση καθαρής αιθανόλης. Για την αναλυτική αξιολόγηση της πρότασης, θα μπορούσε να γίνει τεχνοοικονομική μελέτη για την συγκεκριμένη επένδυση, στην οποία θα λαμβάνεται υπόψη η διαστασιολόγηση του εξοπλισμού (και θα γίνεται έλεγχος επάρκειας της υφιστάμενης στήλης για χρήση στην εκχυλιστική απόσταξη), η αύξηση του λειτουργικού κόστους και το όφελος από την ανάκτηση καθαρής αιθανόλης.
5. Επίσης, σε συνέχιση της μελέτης του διαχωρισμού αιθανόλης νερού, προτείνεται η προσομοίωση της διεργασίας με απευθείας ανακυκλοφορία της ανακτώμενης αιθανόλης στην τροφοδοσία του αρχικού αντιδραστήρα. Με αυτό τον τρόπο θα ήταν εφικτή και μελέτη της επίδρασης της βελτίωσης του εν λόγω διαχωρισμού, στην απόδοση της παραγωγικής διεργασίας.
6. Για την απλοποίηση της παρούσας προσομοίωσης, όλοι οι εναλλάκτες της μονάδας εισάγονται ως απλοί θερμαντήρες (heaters) και ψυκτές (coolers). Η εισαγωγή του δικτύου εναλλακτών θερμότητας με σκοπό την ενεργειακή ολοκλήρωση της διεργασίας, συνιστά ενδιαφέρουσα πρόταση βελτίωσης του μοντέλου.

Βιβλιογραφία

1. Westphal, G.A., et al., *Ether oxygenate additives in gasoline reduce toxicity of exhausts*. Toxicology, 2010. **268**(3): p. 198-203.
2. Rosell, M., et al., *Simultaneous determination of methyl tert.-butyl ether and its degradation products, other gasoline oxygenates and benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in Catalanian groundwater by purge-and-trap-gas chromatography-mass spectrometry*. J Chromatogr A, 2003. **995**(1-2): p. 171-84.
3. Liu, S., et al., *Alkylation of isobutane/isobutene using Brønsted–Lewis acidic ionic liquids as catalysts*. Fuel, 2015. **159**: p. 803-809.
4. *Renewable Energy Directive*. 5/8/2023]; Available from: https://energy.ec.europa.eu/topics/renewable-energy/renewable-energy-directive-targets-and-rules/renewable-energy-directive_en.
5. Τζώρτζη, Ι., *Προσομοίωση λειτουργίας βιομηχανικού αντιδραστήρα με απόσταξη για παραγωγή TAME των ΕΛΠΕ Ασπροπύργου*. 2018.
6. Reich, R., et al., *Phase Equilibria in the Systems Methyl 1,1-Dimethylethyl Ether + Benzene and + Toluene*. Journal of Chemical & Engineering Data, 1998. **43**: p. 299-303.
7. Fuels, T.C.P.o.A.M. *Fuel ethers for gasoline*. 2023 5/8/2023]; Available from: https://www.iea-amf.org/content/fuel_information/ethanol/ethers.
8. Μάνου, Λ., *ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΜΟΝΑΔΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΕΤΒΕ ΤΟΥ ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΟΥ MOTOR OIL ΜΕ ΧΡΗΣΗ ASPEN PLUS*. 2020.
9. Efimova, A., et al., *The thermodynamics of vaporization of ethyl tert-butyl ether, isobutyl tert-butyl ether, and di-isopropyl ether*. Journal of Chemical Thermodynamics - J CHEM THERMODYN, 2007. **39**: p. 142-147.
10. Verevkin, S., et al., *Determination of Ambient Temperature Vapor Pressures and Vaporization Enthalpies of Branched Ethers*. Journal of Chemical and Engineering Data - J CHEM ENG DATA, 2003. **48**.
11. Zhang, T., et al., *Liquid-Phase Synthesis of Ethanol-Derived Mixed Tertiary Alkyl Ethyl Ethers in an Isothermal Integral Packed-Bed Reactor*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1997. **36**(11): p. 4586-4594.
12. Oktar, N., et al., *Etherification rates of 2-methyl-2-butene and 2-methyl-1-butene with ethanol for environmentally clean gasoline production*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 1999. **74**: p. 155-161.
13. Rihko-Struckmann, L., J. Linnekoski, and A. Krause, *Vapor–Liquid and Chemical Reaction Equilibria in the Synthesis of 2-Methoxy-2-methylbutane (TAME)*. Journal of Chemical and Engineering Data - J CHEM ENG DATA, 2000. **45**.
14. Boz, N. and T. Dogu, *Reflux–recycle–reactor for high yield and selectivity in TAME and TAE production*. AIChE Journal, 2005. **51**: p. 631-640.
15. Aiouache, F. and S. Goto, *Reactive distillation–pervaporation hybrid column for tert–amyl alcohol etherification with ethanol*. Chemical Engineering Science, 2003. **58**: p. 2465-2477.
16. Sahapatsombud, U., et al., *Simulation studies on reactive distillation for synthesis of tert - amyl ethyl ether*. Korean Journal of Chemical Engineering, 2005. **22**: p. 387-392.
17. Zhang, T. and R. Datta, *Ethers from ethanol—5. Equilibria and kinetics of the coupled reaction network of liquid-phase 3-methyl-3-ethoxy-pentane synthesis*. Chemical Engineering Science, 1996. **51**(4): p. 649-661.
18. Cruz, V.J., et al., *Kinetic modelling of the liquid-phase dimerization of isoamylenes on Amberlyst 35*. Reactive and Functional Polymers, 2007. **67**: p. 210-224.
19. Soto, R., et al., *Equilibrium of the Simultaneous Etherification of Isobutene and Isoamylenes with Ethanol in Liquid-Phase*. Chemical Engineering Research and Design, 2013. **92**.
20. Kiviranta-Pääkkönen, P., et al., *Dehydration of the Alcohol in the Etherification of Isoamylenes with Methanol and Ethanol*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1998. **37**: p. 18-24.

21. Cruz, V.J., et al., *Acid ion-exchange resins catalysts for the liquid-phase dimerization/etherification of isoamylenes in methanol or ethanol presence*. *Reactive and Functional Polymers*, 2005. **65**: p. 149-160.
22. Shah, N.F. and M.M. Sharma, *Dimerization of isoamylenes: Ion exchange resin and acid-treated clay as catalysts*. *Reactive Polymers*, 1993. **19**(3): p. 181-190.
23. Πότση, Θ., ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΜΟΝΑΔΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΙΘΥΛΟ-ΤΡΙΤΟΤΑΓΟΥΣΑΜΥΛΑΙΘΕΡΑ (ΤΑΕΕ) ΤΟΥ ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΟΥ ΕΛΠΕ ΑΣΠΡΟΠΥΡΓΟΥ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ASPEN PLUS. 2020.
24. Sakhre, V., *Reactive Distillation: Modeling, Simulation, and Optimization*. 2019.
25. Song, W., et al., *Discovery of a reactive azeotrope*. *Nature*, 1997. **388**(6642): p. 561-563.
26. Buchaly, C., P. Kreis, and A. Górak, *Hybrid separation processes—Combination of reactive distillation with membrane separation*. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2007. **46**(9): p. 790-799.
27. Kaur, J. and V.K. Sangal, *Reducing energy requirements for ETBE synthesis using reactive dividing wall distillation column*. *Energy*, 2017. **126**: p. 671-676.
28. Yang, A., et al., *Energy-saving investigation for diethyl carbonate synthesis through the reactive dividing wall column combining the vapor recompression heat pump or different pressure thermally coupled technique*. *Energy*, 2019. **172**: p. 320-332.
29. Kong, Z.Y., J. Sunarso, and A. Yang, *Recent progress on hybrid reactive-extractive distillation for azeotropic separation: A short review*. *Frontiers in Chemical Engineering*, 2022. **4**: p. 986411.
30. Tassios, D.P., *Applied Chemical Engineering Thermodynamics*. 1993: Springer.
31. Graboski, M.S. and T.E. Daubert, *A Modified Soave Equation of State for Phase Equilibrium Calculations. 1. Hydrocarbon Systems*. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 1978. **17**(4): p. 443-448.
32. López, R.S. *Simultaneous etherification of C4 and C5 iso-olefins with ethanol over acidic ion-exchange resins for greener fuels*. 2017.
33. *The Arrhenius Law - Pre-exponential Factors*. 15/8/2023]; Available from: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Kinetics/06%3A_Modeling_Reaction_Kinetics/6.02%3A_Temperature_Dependence_of_Reaction_Rates/6.2.03%3A_The_Arrhenius_Law/6.2.3.06%3A_The_Arrhenius_Law_-_Pre-exponential_Factors#:~:text=The%20pre%2Dexponential%20factor%20\(A,molecules%20at%20a%20standard%20concentration](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Kinetics/06%3A_Modeling_Reaction_Kinetics/6.02%3A_Temperature_Dependence_of_Reaction_Rates/6.2.03%3A_The_Arrhenius_Law/6.2.3.06%3A_The_Arrhenius_Law_-_Pre-exponential_Factors#:~:text=The%20pre%2Dexponential%20factor%20(A,molecules%20at%20a%20standard%20concentration).
34. Soto, R., et al., *Adsorption of C1–C4 Alcohols, C4–C5 Isoolefins, and their Corresponding Ethers over Amberlyst™*35. *Chemical Engineering & Technology*, 2017. **40**(5): p. 889-899.
35. Silva, V. and A. Rodrigues, *Kinetic studies in a batch reactor using ion exchange resin catalysts for oxygenates production: Role of mass transfer mechanisms*. *Chemical Engineering Science*, 2006. **61**: p. 316-331.
36. Badia, J.H., et al., *Relevant properties for catalytic activity of sulfonic ion-exchange resins in etherification of isobutene with linear primary alcohols*. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2016. **42**: p. 36-45.
37. Quiroga, M.E., et al., *Catalyst deactivation by acetonitrile in MTBE synthesis*. *Applied Catalysis A-general*, 1999. **177**: p. 37-42.
38. Varisli, D. and T. Dogu, *Simultaneous Production of tert-Amyl Ethyl Ether and tert-Amyl Alcohol from Isoamylenes–Ethanol–Water Mixtures in a Batch–Reactive Distillation Column*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005. **44**(14): p. 5227-5232.
39. Chemtech, S., *Structured Packings for Distillation, Absorption and Reactive Distillation*.
40. Linnekoski, J.A., A.O. Krause, and L.K. Rihko, *Kinetics of the Heterogeneously Catalyzed Formation of tert-Amyl Ethyl Ether*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1997. **36**(2): p. 310-316.

41. Fogler, H.S., S.M. Montgomery, and R.P. Zipp, *Interactive computer modules for undergraduate chemical engineering instruction*. Computer Applications in Engineering Education, 1992. **1**(1): p. 11-24.
42. Soto, R., et al., *Deactivation of macroporous ion-exchange resins by acetonitrile and inhibition by water in the simultaneous synthesis of ethyl tert-butyl ether (ETBE) and tert-amyl ethyl ether (TAE)*. Reaction Chemistry & Engineering, 2023. **8**(2): p. 389-401.
43. Li, G. and P. Bai, *New Operation Strategy for Separation of Ethanol–Water by Extractive Distillation*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012. **51**(6): p. 2723-2729.
44. García-Herreros, P., et al., *Optimization of the Design and Operation of an Extractive Distillation System for the Production of Fuel Grade Ethanol Using Glycerol as Entrainer*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011. **50**(7): p. 3977-3985.
45. Hu, Y., et al., *Systematic approach for screening organic and ionic liquid solvents in homogeneous extractive distillation exemplified by the tert-butanol dehydration*. Separation and Purification Technology, 2018. **211**.

Παραρτήματα

Παράρτημα Ι: Συντελεστές εκτεταμένης εξίσωσης Antoine

Εκτεταμένη εξίσωση Antoine στο Petro-SIM:

$$\ln P_{vap} = A + \frac{B}{T + C} + D \ln T + ET^F$$

Πίνακας Ι.1: Σταθεροί συντελεστές εκτεταμένης εξίσωσης Antoine που χρησιμοποιείται στο Petro-SIM

Συστατικό	Μονάδες T	Μονάδες P ^s	A	B	C	D	E	F
ETOH	K	kPa	66.39	-7122	0	-7.142	2.89E-06	2
WATER	K	kPa	65.93	-7228	0	-7.177	4.03E-06	2
ETBE	K	kPa	57.27	-5820	0	-6.134	2.141E-17	2
NC6	K	kPa	97.74	-6996	0	-12.7	1.24E-05	2
2M2P=	K	kPa	13.93	-2726	-47.64	0	0.00E+00	2
C1	K	kPa	31.35	-1308	0	-3.261	2.94E-05	2
C2	K	kPa	44.01	-2569	0	-4.976	1.46E-05	2
NC3	K	kPa	52.38	-3491	0	-6.109	1.12E-05	2
13B==	K	kPa	63.53	-4460	0	-7.702	1.08E-05	2
CIS2B=	K	kPa	66.25	-4721	0	-8.068	1.03E-05	2
T2C4=	K	kPa	64.8	-4563	0	-7.905	1.13E-05	2
1-C4=	K	kPa	65.42	-4488	0	-8.018	1.13E-05	2
IC4=	K	kPa	71.1	-4634	0	-8.957	1.34E-05	2
IC4	K	kPa	58.78	-4137	0	-7.017	1.04E-05	2
NC4	K	kPa	59.44	-4363	0	-7.046	9.45E-06	2
2M1B=	K	kPa	63.23	-5071	0	-7.457	7.51E-06	2
2M2B=	K	kPa	78.28	-5707	0	-9.829	1.12E-05	2
3M1B=	K	kPa	62.42	-4758	0	-7.458	9.30E-06	2
3M12B==	K	kPa	59.67	-5213	0	-6.769	4.81E-06	2
2M1,3B==	K	kPa	65.07	-5216	0	-7.699	6.62E-06	2
C13P==	K	kPa	79.32	-5881	0	-9.919	9.58E-06	2
T13P==	K	kPa	13.9	-25.42	-41.43	0	0.00E+00	2
CYC-C5==	K	kPa	76.82	-5844	0	-9.477	8.88E-06	2
1,4P==	K	kPa	52.65	-4721	0	-5.697	2.59E-06	2
1-C5=	K	kPa	65.21	-5077	0	-7.81	8.56E-06	2
CIS-2C5=	K	kPa	62.09	-5129	0	-7.255	7.12E-06	2
T-2C5=	K	kPa	64.5	-5205	0	-7.636	7.66E-06	2
22DMC3	K	kPa	69.98	-4845	0	-8.701	1.11E-05	2
CYC-C5=	K	kPa	42.97	-4650	0	-4.119	1.96E-17	6
CYC-C5	K	kPa	51.84	-4915	0	-5.623	4.80E-06	2
IC5	K	kPa	66.76	-5059	0	-8.089	9.25E-06	2
NC5	K	kPa	63.33	-5118	0	-7.483	7.77E-06	2
2,3DM1B=	K	kPa	13.79	-2613	-43.78	0	0.00E+00	2
2,3DM2B=	K	kPa	82.26	-6556	0	10.21	8.45E-06	2
2M1P=	K	kPa	73.14	-6149	0	-9.586	8.50E-06	2
CIS3M2P=	K	kPa	61.1	-5812	0	-7.689	6.02E-06	2
T-3M2P=	K	kPa	71.17	-6115	0	-8.476	6.32E-06	2

1MCYCC5=	K	kPa	74.72	-6233	0	-9.081	7.66E-06	2
2E1B=	K	kPa	77.05	-6117	0	-9.522	9.78E-06	2
1-C6=	K	kPa	45.07	-5105	0	-4.348	1.17E-17	2
3M1P=	K	kPa	87.74	-6222	0	-11.3	1.26E-05	2
3MCYCC5=	K	kPa	72.27	-5957	0	-8.743	7.72E-06	2
4M1P=	K	kPa	79.73	-5969	0	-10.01	1.02E-05	2
4M2TP=	K	kPa	86.51	-6337	0	-11.04	1.20E-05	2
C2C6=	K	kPa	14.19	-2898	-39.3	0	0.00E+00	2
C3C6=	K	kPa	73.11	-6052	0	-8.845	7.62E-06	2
CYCLC6=	K	kPa	118.1	-7456	0	-16.88	1.85E-02	1
T2C6=	K	kPa	94.12	-6934	0	-12.07	1.05E-05	2
T3C6=	K	kPa	73.27	-6092	0	-8.86	7.58E-06	2
33DM1B=	K	kPa	58.74	-4803	0	-6.877	7.12E-06	2
22DMB	K	kPa	86.3	-6085	0	-11.09	1.21E-05	2
23DMB	K	kPa	67.02	-5625	0	-7.959	6.96E-06	2
3MC5	K	kPa	70.35	-5909	0	-8.419	7.06E-06	2
MCYCLC5	K	kPa	48.46	-5150	0	-5.013	3.22E-06	2
CYCLC6	K	kPa	70.98	-6187	0	-8.465	6.45E-06	2
2MP	K	kPa	72.46	-59.29	0	-8.765	7.62E-06	2
BENZENE	K	kPa	76.2	-6486	0	-9.219	6.98E-06	2
NC7	K	kPa	80.92	-6996	0	-9.88	7.21E-06	2
TAAE	K	kPa	55.41	-6194	0	-5.787	1.32E-17	6
DEE	K	kPa	76.52	-5692	0	-9.486	9.94E-06	2
TAA	K	kPa	185.9	-1.28E+04	0	-25.19	1.53E-05	2
THEE	K	kPa	70.61	-7979	0	-7.776	1.01E-17	6

Παράρτημα II: Δυαδικές παράμετροι αλληλεπίδρασης NRTL-SRK

Εξίσωση NRTL στο Petro-SIM:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^n \tau_{ji} x_{ij} G_{ji}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{ki}} + \sum_{j=1}^n \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{kj}} * \left(\tau_{ij} \frac{\sum_{m=1}^n \tau_{mj} x_m G_{mj}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{kj}} \right)$$

Όπου:

γ_i = συντελεστής ενεργότητας συστατικού i

$$G_{ij} = \exp[-\tau_{ij} a_{ij}]$$

$$\tau_{ij} = \frac{a_{ij} + b_{ij}T}{RT}$$

x_i = γραμμομοριακό κλάσμα συστατικού i

T = θερμοκρασία (σε K)

n = σύνολο συστατικών

a_{ij} = θερμοκρασιακά ανεξάρτητη παράμετρος αλληλεπίδρασης συστατικών i και j (cal/gmol)

b_{ij} = θερμοκρασιακά εξαρτώμενη παράμετρος αλληλεπίδρασης συστατικών i και j (cal/gmol-K)

a_{ij} = σταθερά μη τυχαίας κατανομής (non random) δυαδικής αλληλεπίδρασης (ισχύει $a_{ij} = a_{ji}$ για κάθε δυαδικό σύστημα)

Πίνακας II.1: Δυαδικές παράμετροι αλληλεπίδρασης για το μοντέλο NRTL-SRK της προσομοίωσης

Component i	Component j	Source	T units	AIJ (cal/gmol)	AJI (cal/gmol)	BIJ (cal/gmol-K)	BJI (cal/gmol-K)	CIJ
ΕΤΟΗ	2Μ2Β=	NISTV110 NIST-RK	K	-135.475	-5629.83	1.978888	22.13593	0.371662
ΕΤΟΗ	IC5	APV110 VLE-RK	K	-5535.55	-19872.1	20.70653	70.91915	0.47
ΕΤΟΗ	NC6	APV110 VLE-RK	K	971.39	1412.868	0	0	0.47
ΕΤΟΗ	NC7	USER	K	2494.993	2145.498	-4.10928	-2.36118	0.47
ΕΤΟΗ	WATER	APV110 VLE-RK	K	564.9352	-1265.31	-1.8328	7.197675	0.3
ΕΤΟΗ	DEE	APV110 VLE-RK	K	-2312.64	2607.679	8.357808	-6.68358	0.3
ΕΤΟΗ	1-C6=	APV110 VLE-RK	K	647.2446	1034.618	0	0	0.3
ΕΤΟΗ	2Μ13Β==	NISTV110 NIST-RK	K	653.3648	7248.706	0.151373	-19.2798	0.487397
2Μ2Β=	2Μ1Β=	APV110 VLE-RK	K	-25.8156	45.72113	0	0	0.3
2Μ2Β=	IC5	NISTV110 NIST-RK	K	0	0	-0.33401	0.605533	0.5
2Μ2Β=	NC5	APV110 VLE-RK	K	64.977	9.094864	0	0	0.3
2Μ2Β=	WATER	APV110 LLE-ASPEN	K	2673.383	2673.383	0	0	0.2
2Μ2Β=	2Μ13Β==	NISTV110 NIST-RK	K	-1401.13	1620.208	4.394914	-4.99799	0.499998
2Μ1Β=	NC5	APV110 VLE-RK	K	73.83976	10.30309	0	0	0.3
2Μ1Β=	2Μ13Β==	NISTV110 NIST-RK	K	83.19574	240.6929	-0.13754	-0.80244	0.1

TAA	NC7	NISTV110 NIST-RK	K	233.058	2987.154	0.045648	-6.42155	0.5
TAA	WATER	USER	K	178.3624	2281.051	0	0	0.3
IC4=	2M13B==	NISTV110 NIST-RK	K	46.94227	-42.3149	-3.84783	4.784943	0.1
NC4	1-C4=	NISTV110 NIST-RK	K	108.0619	145.6061	-0.83847	0.208699	0.5
NC4	NC5	APV110 VLE-RK	K	-498.808	798.8777	0	0	0.3
NC4	NC6	NISTV110 NIST-RK	K	-18.5201	-8.40655	0.552043	-0.39384	0.5
3M1B=	2M13B==	NISTV110 NIST-RK	K	0	0	1.565929	-1.02816	0.5
IC5	NC6	NISTV110 NIST-RK	K	-323.971	-21.1952	3.026879	-1.02315	0.5
IC5	WATER	APV110 LLE-ASPEN	K	8242.981	-1856.38	-15.1829	25.18391	0.2
IC5	DEE	APV110 VLE-RK	K	-183.319	340.6938	0	0	0.3
IC5	2M13B==	NISTV110 NIST-RK	K	0	0	-0.07856	0.450415	0.5
NC5	1-C5=	R-C5+1C5-N	K	157.9737	289.5771	-2.06767	1.472579	0.186934
NC5	NC6	USER	K	913.8595	-542.576	0	0	0.3
NC5	NC7	APV110 VLE-RK	K	-5001.2	2551.26	12.63846	-6.62874	0.3
NC5	WATER	APV110 LLE-ASPEN	K	10038.84	-1573.46	-21.2417	24.61478	0.2
NC5	DEE	NISTV110 NIST-RK	K	0	0	2.11143	-1.48859	0.100039
NC5	2M13B==	APV110 VLE-RK	K	-818.8	1516.022	2.139033	-4.05431	0.3
1-C5=	WATER	APV110 LLE-ASPEN	K	5123.718	5123.718	0	0	0.2
1-C5=	2M13B==	APV110 VLE-RK	K	2062.712	-455.257	-4.3822	-0.04928	0.42
CYC-C5	WATER	APV110 LLE-ASPEN	K	9084.731	560.5627	-19.2243	14.62666	0.2
2M1P=	WATER	APV110 LLE-ASPEN	K	5672.168	5672.168	0	0	0.2
NC6	NC7	APV110 VLE-RK	K	81.67036	-94.0918	0	0	0.3
NC6	WATER	APV110 LLE-ASPEN	K	3004.662	6041.118	0	0	0.2
NC6	DEE	NISTV110 NIST-RK	K	-347.609	-5.05338	3.242829	-1.04598	0.5
NC6	1-C6=	NISTV110 NIST-RK	K	35.84609	5.410557	-0.0168	-0.00152	0.5
NC6	2M13B==	APV110 VLE-RK	K	-161.377	420.1797	0	0	0.3
NC7	WATER	APV110 LLE-ASPEN	K	9529.984	875.9175	-19.6042	20.95871	0.2
WATER	DEE	NISTV110 NIST-RK	K	-616.121	-622.889	8.759105	3.886426	0.101015
WATER	1-C6=	APV110 LLE-ASPEN	K	5652.055	2844.735	0	0	0.2
WATER	2M13B==	APV110 LLE-ASPEN	K	4123.114	4123.114	0	0	0.2
WATER	23DM1B=	APV110 LLE-ASPEN	K	2631.852	2631.852	0	0	0.2
WATER	CYC-C5=	APV110 LLE-ASPEN	K	4245.615	4245.615	0	0	0.2
2M13B==	CYC-C5=	APV110 VLE-RK	K	-286.166	421.4807	0	0	0.3
ETOH	2M1B=	USER	K	393.6584	1190.381	0	0	0.3
ETOH	TAA	R-PCES	K	369.5231	-271.77	0	0	0.3
ETOH	NC3	USER	K	394.361	728.4988	0	0	0.3
ETOH	1-C4=	R-PCES	K	327.0402	1183.443	0	0	0.3
ETOH	3M1B=	R-PCES	K	505.1734	1114.897	0	0	0.3
ETOH	T-2C5=	R-PCES	K	436.2778	1238.189	0	0	0.3
ETOH	CIS-2C5=	R-PCES	K	436.2778	1238.189	0	0	0.3
ETOH	CYC-C5	USER	K	699.453	4025.188	-1.27241	-6.28396	0.3
ETOH	2M1P=	R-PCES	K	613.1189	1098.96	0	0	0.3
ETOH	THEE	R-PCES	K	650.1577	597.1679	0	0	0.3
ETOH	CIS3M2P=	R-PCES	K	549.7263	1225.604	0	0	0.3
ETOH	T-3M2P=	R-PCES	K	549.7263	1225.604	0	0	0.3
ETOH	2E1B=	R-PCES	K	613.1189	1098.96	0	0	0.3
ETOH	23DM1B=	R-PCES	K	613.1139	1099.553	0	0	0.3
TAAE	2M2B=	R-PCES	K	-189.521	233.2496	0	0	0.3
TAAE	NC3	R-PCES	K	791.2315	-633.271	0	0	0.3
TAAE	IC4=	R-PCES	K	-374.063	426.3885	0	0	0.3
TAAE	NC4	R-PCES	K	-271.814	318.4561	0	0	0.3

TAE	1-C4=	R-PCES	K	-394.139	475.6129	0	0	0.3
TAE	3M1B=	R-PCES	K	-266.844	363.7336	0	0	0.3
TAE	IC5	R-PCES	K	-264.183	389.6205	0	0	0.3
TAE	NC5	R-PCES	K	-263.463	388.0351	0	0	0.3
TAE	1-C5=	R-PCES	K	-265.19	360.6903	0	0	0.3
TAE	T-2C5=	R-PCES	K	-260.521	343.0756	0	0	0.3
TAE	CIS-2C5=	R-PCES	K	-260.521	343.0756	0	0	0.3
TAE	CYC-C5	R-PCES	K	-353.376	569.657	0	0	0.3
TAE	2M1P=	R-PCES	K	-156.325	240.4453	0	0	0.3
TAE	NC6	R-PCES	K	-154.827	288.706	0	0	0.3
TAE	NC7	R-PCES	K	-38.3011	174.6214	0	0	0.3
TAE	WATER	R-PCES	K	569.0245	4309.593	0	0	0.3
TAE	DEE	R-PCES	K	436.91	-382.141	0	0	0.3
TAE	THEE	R-PCES	K	220.785	-177.937	0	0	0.3
TAE	1-C6=	R-PCES	K	-178.727	293.1561	0	0	0.3
TAE	2M13B==	R-PCES	K	-240.805	380.9239	0	0	0.3
TAE	CIS3M2P=	R-PCES	K	-163.154	248.51	0	0	0.3
TAE	T-3M2P=	R-PCES	K	-163.154	248.51	0	0	0.3
TAE	2E1B=	R-PCES	K	-156.325	240.4453	0	0	0.3
TAE	23DM1B=	R-PCES	K	-157.265	241.9109	0	0	0.3
TAE	23DM2B=	R-PCES	K	-143.534	223.4298	0	0	0.3
TAE	2M2P=	R-PCES	K	-163.154	248.51	0	0	0.3
TAE	CYC-C5=	R-PCES	K	-389.331	597.19	0	0	0.3
TAE	ETBE	R-PCES	K	226.8546	-200.756	0	0	0.3
2M2B=	NC3	R-PCES	K	424.2623	-372.467	0	0	0.3
2M2B=	IC4=	R-PCES	K	128.0333	-122.863	0	0	0.3
2M2B=	NC4	R-PCES	K	172.4279	-150.86	0	0	0.3
2M2B=	1-C4=	R-PCES	K	206.7957	-183.595	0	0	0.3
2M2B=	3M1B=	R-PCES	K	195.2291	-165.054	0	0	0.3
2M2B=	1-C5=	R-PCES	K	196.9477	-166.86	0	0	0.3
2M2B=	T-2C5=	R-PCES	K	222.6317	-194.479	0	0	0.3
2M2B=	CIS-2C5=	R-PCES	K	222.6317	-194.479	0	0	0.3
2M2B=	CYC-C5	R-PCES	K	-16.7565	85.02798	0	0	0.3
2M2B=	2M1P=	R-PCES	K	-188.769	201.5444	0	0	0.3
2M2B=	NC6	R-PCES	K	240.615	-204.424	0	0	0.3
2M2B=	NC7	R-PCES	K	196.9313	-183.737	0	0	0.3
2M2B=	DEE	R-PCES	K	130.2936	-0.53986	0	0	0.3
2M2B=	THEE	R-PCES	K	427.8746	-356.78	0	0	0.3
2M2B=	1-C6=	R-PCES	K	248.6937	-215.354	0	0	0.3
2M2B=	CIS3M2P=	R-PCES	K	-196.292	210.1954	0	0	0.3
2M2B=	T-3M2P=	R-PCES	K	-196.292	210.1954	0	0	0.3
2M2B=	2E1B=	R-PCES	K	-188.769	201.5444	0	0	0.3
2M2B=	23DM1B=	R-PCES	K	-186.075	198.4677	0	0	0.3
2M2B=	23DM2B=	R-PCES	K	-164.358	173.7716	0	0	0.3
2M2B=	2M2P=	R-PCES	K	-196.292	210.1954	0	0	0.3
2M2B=	CYC-C5=	R-PCES	K	-55.5278	121.2741	0	0	0.3
2M2B=	ETBE	R-PCES	K	355.9402	-250.546	0	0	0.3
2M1B=	TAA	R-PCES	K	1265.908	-117.013	0	0	0.3
2M1B=	NC3	R-PCES	K	-266.216	291.7124	0	0	0.3
2M1B=	IC4=	R-PCES	K	242.3799	-224.071	0	0	0.3
2M1B=	NC4	R-PCES	K	62.20591	-38.0528	0	0	0.3

2M1B=	1-C4=	R-PCES	K	-30.5585	26.36125	0	0	0.3
2M1B=	3M1B=	R-PCES	K	219.4797	-191.25	0	0	0.3
2M1B=	IC5	R-PCES	C	118.4219	-78.0905	0	0	0.3
2M1B=	1-C5=	R-PCES	C	221.1575	-192.966	0	0	0.3
2M1B=	T-2C5=	R-PCES	C	226.8692	-198.835	0	0	0.3
2M1B=	CIS-2C5=	R-PCES	C	226.8692	-198.835	0	0	0.3
2M1B=	CYC-C5	R-PCES	C	-56.3004	145.3171	0	0	0.3
2M1B=	2M1P=	R-PCES	C	-191.439	204.649	0	0	0.3
2M1B=	NC6	R-PCES	C	205.5806	-158.823	0	0	0.3
2M1B=	NC7	R-PCES	C	274.1453	-228.427	0	0	0.3
2M1B=	WATER	R-PCES	C	1825.497	3867.698	0	0	0.3
2M1B=	DEE	R-PCES	C	125.8523	-1.20942	0	0	0.3
2M1B=	THEE	R-PCES	C	424.3124	-349.736	0	0	0.3
2M1B=	1-C6=	R-PCES	C	254.856	-223.636	0	0	0.3
2M1B=	CIS3M2P=	R-PCES	C	14.36893	-15.7319	0	0	0.3
2M1B=	T-3M2P=	R-PCES	C	14.36893	-15.7319	0	0	0.3
2M1B=	2E1B=	R-PCES	C	-191.439	204.649	0	0	0.3
2M1B=	23DM1B=	R-PCES	C	-188.983	201.8401	0	0	0.3
2M1B=	23DM2B=	R-PCES	C	252.7442	-221.769	0	0	0.3
2M1B=	2M2P=	R-PCES	C	14.36893	-15.7319	0	0	0.3
2M1B=	CYC-C5=	R-PCES	C	-44.6854	104.9118	0	0	0.3
2M1B=	ETBE	R-PCES	C	347.8529	-243.537	0	0	0.3
TAA	NC3	R-PCES	C	-451.698	2013.121	0	0	0.3
TAA	IC4=	R-PCES	C	-251.77	1324.357	0	0	0.3
TAA	NC4	R-PCES	C	-297.583	1897.372	0	0	0.3
TAA	1-C4=	R-PCES	C	-230.11	1268.883	0	0	0.3
TAA	3M1B=	R-PCES	C	-90.473	1213.964	0	0	0.3
TAA	IC5	R-PCES	C	-165.271	1782.227	0	0	0.3
TAA	1-C5=	R-PCES	C	-90.4543	1213.277	0	0	0.3
TAA	T-2C5=	R-PCES	C	-135.32	1335.579	0	0	0.3
TAA	CIS-2C5=	R-PCES	C	-135.32	1335.579	0	0	0.3
TAA	CYC-C5	R-PCES	C	-214.997	1926.879	0	0	0.3
TAA	2M1P=	R-PCES	C	4.604827	1201.944	0	0	0.3
TAA	DEE	R-PCES	C	-307.282	896.6346	0	0	0.3
TAA	THEE	R-PCES	C	108.8449	716.0364	0	0	0.3
TAA	1-C6=	R-PCES	C	34.89229	1151.505	0	0	0.3
TAA	2M13B==	R-PCES	C	56.51704	910.6559	0	0	0.3
TAA	CIS3M2P=	R-PCES	C	-35.0001	1328.873	0	0	0.3
TAA	T-3M2P=	R-PCES	C	-35.0001	1328.873	0	0	0.3
TAA	2E1B=	R-PCES	C	4.604827	1201.944	0	0	0.3
TAA	23DM1B=	R-PCES	C	4.396927	1202.491	0	0	0.3
TAA	23DM2B=	R-PCES	C	-47.7608	1398.732	0	0	0.3
TAA	2M2P=	R-PCES	C	-35.0001	1328.873	0	0	0.3
TAA	CYC-C5=	R-PCES	C	-191.186	1441.926	0	0	0.3
TAA	ETBE	R-PCES	C	-92.5167	807.8914	0	0	0.3
NC3	NC4	R-PCES	C	-284.209	314.2897	0	0	0.3
NC3	1-C4=	R-PCES	C	263.9229	-191.952	0	0	0.3
NC3	3M1B=	R-PCES	C	349.5133	-291.435	0	0	0.3
NC3	1-C5=	R-PCES	C	349.7631	-292.043	0	0	0.3
NC3	T-2C5=	R-PCES	C	262.6457	-241.592	0	0	0.3
NC3	CIS-2C5=	R-PCES	C	262.6457	-241.592	0	0	0.3

NC3	CYC-C5	R-PCES	C	282.4819	-226.334	0	0	0.3
NC3	2M1P=	R-PCES	C	-557.85	684.1921	0	0	0.3
NC3	DEE	R-PCES	C	444.543	-273.147	0	0	0.3
NC3	THEE	R-PCES	C	-854.119	1186.462	0	0	0.3
NC3	1-C6=	R-PCES	C	-447.357	521.4106	0	0	0.3
NC3	2M13B==	R-PCES	C	469.6772	-294.64	0	0	0.3
NC3	CIS3M2P=	R-PCES	C	-605.76	759.3417	0	0	0.3
NC3	T-3M2P=	R-PCES	C	-605.76	759.3417	0	0	0.3
NC3	2E1B=	R-PCES	C	-557.85	684.1921	0	0	0.3
NC3	23DM1B=	R-PCES	C	-556.712	682.475	0	0	0.3
NC3	23DM2B=	R-PCES	C	-633.374	803.3282	0	0	0.3
NC3	2M2P=	R-PCES	C	-605.76	759.3417	0	0	0.3
NC3	CYC-C5=	R-PCES	C	237.8985	-145.65	0	0	0.3
NC3	ETBE	R-PCES	C	501.5677	-429.166	0	0	0.3
IC4=	1-C4=	R-PCES	C	213.6777	-185.298	0	0	0.3
IC4=	3M1B=	R-PCES	C	259.5289	-226.553	0	0	0.3
IC4=	IC5	R-PCES	C	212.0194	-159.24	0	0	0.3
IC4=	NC5	R-PCES	C	212.406	-160.049	0	0	0.3
IC4=	1-C5=	R-PCES	C	260.353	-227.732	0	0	0.3
IC4=	T-2C5=	R-PCES	C	256.022	-222.496	0	0	0.3
IC4=	CIS-2C5=	R-PCES	C	256.022	-222.496	0	0	0.3
IC4=	CYC-C5	R-PCES	C	106.3693	3.995277	0	0	0.3
IC4=	2M1P=	R-PCES	C	-403.438	466.7748	0	0	0.3
IC4=	NC6	R-PCES	C	293.0727	-243.883	0	0	0.3
IC4=	NC7	R-PCES	C	-13.5461	-3.35834	0	0	0.3
IC4=	WATER	R-PCES	C	1649.435	3155.687	0	0	0.3
IC4=	DEE	R-PCES	C	283.8302	-149.323	0	0	0.3
IC4=	THEE	R-PCES	C	178.1966	-220.405	0	0	0.3
IC4=	1-C6=	R-PCES	C	117.6829	-126.768	0	0	0.3
IC4=	CIS3M2P=	R-PCES	C	-351.696	399.113	0	0	0.3
IC4=	T-3M2P=	R-PCES	C	-351.696	399.113	0	0	0.3
IC4=	2E1B=	R-PCES	C	-403.438	466.7748	0	0	0.3
IC4=	23DM1B=	R-PCES	C	-401.143	463.6939	0	0	0.3
IC4=	23DM2B=	R-PCES	C	-351.266	398.8566	0	0	0.3
IC4=	2M2P=	R-PCES	C	-351.696	399.113	0	0	0.3
IC4=	CYC-C5=	R-PCES	C	96.89277	-12.3225	0	0	0.3
IC4=	ETBE	R-PCES	C	436.6577	-342.976	0	0	0.3
NC4	3M1B=	R-PCES	C	237.5202	-175.754	0	0	0.3
NC4	IC5	R-PCES	C	-231.736	251.3614	0	0	0.3
NC4	1-C5=	R-PCES	C	238.3773	-176.708	0	0	0.3
NC4	T-2C5=	R-PCES	C	237.5561	-194.008	0	0	0.3
NC4	CIS-2C5=	R-PCES	C	237.5561	-194.008	0	0	0.3
NC4	CYC-C5	R-PCES	C	157.7357	-114.583	0	0	0.3
NC4	2M1P=	R-PCES	C	266.5341	-237.437	0	0	0.3
NC4	WATER	R-PCES	K	3809.446	3505.363	0	0	0.3
NC4	DEE	R-PCES	C	271.1541	-104.334	0	0	0.3
NC4	THEE	R-PCES	C	38.50186	-87.4617	0	0	0.3
NC4	1-C6=	R-PCES	C	316.8713	-262.477	0	0	0.3
NC4	2M13B==	R-PCES	C	303.0179	-135.372	0	0	0.3
NC4	CIS3M2P=	R-PCES	C	124.3408	-131.588	0	0	0.3
NC4	T-3M2P=	R-PCES	C	124.3408	-131.588	0	0	0.3

NC4	2E1B=	R-PCES	C	266.5341	-237.437	0	0	0.3
NC4	23DM1B=	R-PCES	C	266.0972	-237.041	0	0	0.3
NC4	23DM2B=	R-PCES	C	-286.318	315.3425	0	0	0.3
NC4	2M2P=	R-PCES	C	124.3408	-131.588	0	0	0.3
NC4	CYC-C5=	R-PCES	C	49.82824	26.96276	0	0	0.3
NC4	ETBE	R-PCES	C	458.983	-333.463	0	0	0.3
1-C4=	3M1B=	R-PCES	C	-233.242	253.2026	0	0	0.3
1-C4=	IC5	R-PCES	C	205.633	-149.108	0	0	0.3
1-C4=	NC5	R-PCES	C	206.4291	-149.867	0	0	0.3
1-C4=	1-C5=	R-PCES	C	-235.051	255.3365	0	0	0.3
1-C4=	T-2C5=	R-PCES	C	-136.891	143.6372	0	0	0.3
1-C4=	CIS-2C5=	R-PCES	C	-136.891	143.6372	0	0	0.3
1-C4=	CYC-C5	R-PCES	C	80.57774	2.916844	0	0	0.3
1-C4=	2M1P=	R-PCES	C	-405.477	469.6557	0	0	0.3
1-C4=	NC6	R-PCES	C	282.3446	-234.947	0	0	0.3
1-C4=	NC7	R-PCES	C	-318.279	355.0604	0	0	0.3
1-C4=	WATER	R-PCES	C	1581.448	3238.279	0	0	0.3
1-C4=	DEE	R-PCES	C	310.6693	-173.918	0	0	0.3
1-C4=	THEE	R-PCES	C	-607.04	755.8783	0	0	0.3
1-C4=	2M13B==	R-PCES	C	256.9056	-218.824	0	0	0.3
1-C4=	CIS3M2P=	R-PCES	C	-321.347	360.2675	0	0	0.3
1-C4=	T-3M2P=	R-PCES	C	-321.347	360.2675	0	0	0.3
1-C4=	2E1B=	R-PCES	C	-405.477	469.6557	0	0	0.3
1-C4=	23DM1B=	R-PCES	C	-405.744	470.0292	0	0	0.3
1-C4=	23DM2B=	R-PCES	C	260.0754	-231.959	0	0	0.3
1-C4=	2M2P=	R-PCES	C	-321.347	360.2675	0	0	0.3
1-C4=	CYC-C5=	R-PCES	C	146.1005	-99.5498	0	0	0.3
1-C4=	ETBE	R-PCES	C	449.8515	-353.496	0	0	0.3
3M1B=	IC5	R-PCES	C	102.8174	-54.5983	0	0	0.3
3M1B=	NC5	R-PCES	C	103.5303	-55.1831	0	0	0.3
3M1B=	1-C5=	R-PCES	C	255.9982	-228.073	0	0	0.3
3M1B=	T-2C5=	R-PCES	C	243.2157	-215.456	0	0	0.3
3M1B=	CIS-2C5=	R-PCES	C	243.2157	-215.456	0	0	0.3
3M1B=	CYC-C5	R-PCES	C	-51.955	119.3144	0	0	0.3
3M1B=	2M1P=	R-PCES	C	119.6935	-114.524	0	0	0.3
3M1B=	NC6	R-PCES	C	200.7415	-149.299	0	0	0.3
3M1B=	NC7	R-PCES	C	269.8908	-222.929	0	0	0.3
3M1B=	WATER	R-PCES	C	1754.063	3952.731	0	0	0.3
3M1B=	DEE	R-PCES	C	153.5002	-25.5439	0	0	0.3
3M1B=	THEE	R-PCES	C	411.3928	-348.807	0	0	0.3
3M1B=	1-C6=	R-PCES	C	-200.487	215.0511	0	0	0.3
3M1B=	CIS3M2P=	R-PCES	C	249.6142	-216.698	0	0	0.3
3M1B=	T-3M2P=	R-PCES	C	249.6142	-216.698	0	0	0.3
3M1B=	2E1B=	R-PCES	C	119.6935	-114.524	0	0	0.3
3M1B=	23DM1B=	R-PCES	C	117.3622	-112.641	0	0	0.3
3M1B=	23DM2B=	R-PCES	C	235.4782	-186.201	0	0	0.3
3M1B=	2M2P=	R-PCES	C	249.6142	-216.698	0	0	0.3
3M1B=	CYC-C5=	R-PCES	C	98.49172	-73.2293	0	0	0.3
3M1B=	ETBE	R-PCES	C	366.0247	-253.802	0	0	0.3
IC5	NC5	R-PCES	C	255.9999	-228.075	0	0	0.3
IC5	T-2C5=	R-PCES	C	165.0914	-130.285	0	0	0.3

IC5	CIS-2C5=	R-PCES	C	165.0914	-130.285	0	0	0.3
IC5	CYC-C5	R-PCES	C	115.9283	-90.9444	0	0	0.3
IC5	2M1P=	R-PCES	C	238.3518	-191.663	0	0	0.3
IC5	NC7	R-PCES	C	-363.005	413.5002	0	0	0.3
IC5	THEE	R-PCES	C	441.6703	-347.98	0	0	0.3
IC5	1-C6=	R-PCES	C	224.5696	-169.948	0	0	0.3
IC5	CIS3M2P=	R-PCES	C	245.0439	-209.664	0	0	0.3
IC5	T-3M2P=	R-PCES	C	245.0439	-209.664	0	0	0.3
IC5	2E1B=	R-PCES	C	238.3518	-191.663	0	0	0.3
IC5	23DM1B=	R-PCES	C	238.1952	-191.643	0	0	0.3
IC5	23DM2B=	R-PCES	C	235.1602	-197.678	0	0	0.3
IC5	2M2P=	R-PCES	C	245.0439	-209.664	0	0	0.3
IC5	CYC-C5=	R-PCES	C	-78.487	140.779	0	0	0.3
NC5	T-2C5=	R-PCES	C	164.4638	-129.713	0	0	0.3
NC5	CIS-2C5=	R-PCES	C	164.4638	-129.713	0	0	0.3
NC5	CYC-C5	R-PCES	C	111.9556	-86.7243	0	0	0.3
NC5	2M1P=	R-PCES	C	238.1641	-191.657	0	0	0.3
NC5	THEE	R-PCES	C	441.2216	-347.391	0	0	0.3
NC5	1-C6=	R-PCES	C	223.7442	-169.1	0	0	0.3
NC5	CIS3M2P=	R-PCES	C	245.1215	-209.869	0	0	0.3
NC5	T-3M2P=	R-PCES	C	245.1215	-209.869	0	0	0.3
NC5	2E1B=	R-PCES	C	238.1641	-191.657	0	0	0.3
NC5	23DM1B=	R-PCES	C	237.9949	-191.618	0	0	0.3
NC5	23DM2B=	R-PCES	C	235.7565	-198.598	0	0	0.3
NC5	2M2P=	R-PCES	C	245.1215	-209.869	0	0	0.3
NC5	CYC-C5=	R-PCES	C	-81.1747	144.667	0	0	0.3
NC5	ETBE	R-PCES	C	348.9423	-216.137	0	0	0.3
1-C5=	T-2C5=	R-PCES	C	243.3058	-215.558	0	0	0.3
1-C5=	CIS-2C5=	R-PCES	C	243.3058	-215.558	0	0	0.3
1-C5=	CYC-C5	R-PCES	C	-53.0967	121.2429	0	0	0.3
1-C5=	2M1P=	R-PCES	C	116.85	-112.227	0	0	0.3
1-C5=	NC6	R-PCES	C	200.0493	-148.714	0	0	0.3
1-C5=	NC7	R-PCES	C	269.3282	-222.377	0	0	0.3
1-C5=	DEE	R-PCES	C	152.5708	-24.9176	0	0	0.3
1-C5=	THEE	R-PCES	C	410.9715	-348.315	0	0	0.3
1-C5=	1-C6=	R-PCES	C	-198.817	213.1311	0	0	0.3
1-C5=	CIS3M2P=	R-PCES	C	249.6877	-216.993	0	0	0.3
1-C5=	T-3M2P=	R-PCES	C	249.6877	-216.993	0	0	0.3
1-C5=	2E1B=	R-PCES	C	116.85	-112.227	0	0	0.3
1-C5=	23DM1B=	R-PCES	C	114.3711	-110.197	0	0	0.3
1-C5=	23DM2B=	R-PCES	C	235.3255	-186.645	0	0	0.3
1-C5=	2M2P=	R-PCES	C	249.6877	-216.993	0	0	0.3
1-C5=	CYC-C5=	R-PCES	C	94.22215	-68.6205	0	0	0.3
1-C5=	ETBE	R-PCES	C	365.1893	-253.351	0	0	0.3
T-2C5=	CIS-2C5=	R-PCES	C	256.0197	-228.095	0	0	0.3
T-2C5=	CYC-C5	R-PCES	C	15.87063	28.85203	0	0	0.3
T-2C5=	2M1P=	R-PCES	C	-187.632	200.1588	0	0	0.3
T-2C5=	NC6	R-PCES	C	235.4594	-198.752	0	0	0.3
T-2C5=	NC7	R-PCES	C	27.90401	-34.2874	0	0	0.3
T-2C5=	WATER	R-PCES	C	1962.53	3903.939	0	0	0.3
T-2C5=	DEE	R-PCES	C	160.8133	-31.6186	0	0	0.3

T-2C5=	THEE	R-PCES	C	409.3271	-355.821	0	0	0.3
T-2C5=	1-C6=	R-PCES	C	-203.733	218.7394	0	0	0.3
T-2C5=	2M13B==	R-PCES	C	138.9384	-79.1179	0	0	0.3
T-2C5=	CIS3M2P=	R-PCES	C	10.86663	-13.9763	0	0	0.3
T-2C5=	T-3M2P=	R-PCES	C	10.86663	-13.9763	0	0	0.3
T-2C5=	2E1B=	R-PCES	C	-187.632	200.1588	0	0	0.3
T-2C5=	23DM1B=	R-PCES	C	-190.298	203.2213	0	0	0.3
T-2C5=	23DM2B=	R-PCES	C	251.4121	-212.271	0	0	0.3
T-2C5=	2M2P=	R-PCES	C	10.86663	-13.9763	0	0	0.3
T-2C5=	CYC-C5=	R-PCES	C	87.30289	-61.0704	0	0	0.3
T-2C5=	ETBE	R-PCES	C	374.7366	-265.371	0	0	0.3
CIS-2C5=	CYC-C5	R-PCES	C	15.87063	28.85203	0	0	0.3
CIS-2C5=	2M1P=	R-PCES	C	-187.632	200.1588	0	0	0.3
CIS-2C5=	NC6	R-PCES	C	235.4594	-198.752	0	0	0.3
CIS-2C5=	NC7	R-PCES	C	27.90401	-34.2874	0	0	0.3
CIS-2C5=	WATER	R-PCES	C	1962.53	3903.939	0	0	0.3
CIS-2C5=	DEE	R-PCES	C	160.8133	-31.6186	0	0	0.3
CIS-2C5=	THEE	R-PCES	C	409.3271	-355.821	0	0	0.3
CIS-2C5=	1-C6=	R-PCES	C	-203.733	218.7394	0	0	0.3
CIS-2C5=	2M13B==	R-PCES	C	138.9384	-79.1179	0	0	0.3
CIS-2C5=	CIS3M2P=	R-PCES	C	10.86663	-13.9763	0	0	0.3
CIS-2C5=	T-3M2P=	R-PCES	C	10.86663	-13.9763	0	0	0.3
CIS-2C5=	2E1B=	R-PCES	C	-187.632	200.1588	0	0	0.3
CIS-2C5=	23DM1B=	R-PCES	C	-190.298	203.2213	0	0	0.3
CIS-2C5=	23DM2B=	R-PCES	C	251.4121	-212.271	0	0	0.3
CIS-2C5=	2M2P=	R-PCES	C	10.86663	-13.9763	0	0	0.3
CIS-2C5=	CYC-C5=	R-PCES	C	87.30289	-61.0704	0	0	0.3
CIS-2C5=	ETBE	R-PCES	C	374.7366	-265.371	0	0	0.3
CYC-C5	2M1P=	R-PCES	C	320.7645	-230.677	0	0	0.3
CYC-C5	NC6	R-PCES	C	230.112	-208.419	0	0	0.3
CYC-C5	NC7	R-PCES	C	-427.071	497.1726	0	0	0.3
CYC-C5	DEE	R-PCES	C	279.8543	-68.3188	0	0	0.3
CYC-C5	THEE	R-PCES	C	534.8302	-431.386	0	0	0.3
CYC-C5	1-C6=	R-PCES	C	323.2143	-245.242	0	0	0.3
CYC-C5	2M13B==	R-PCES	C	300.0145	-84.4328	0	0	0.3
CYC-C5	CIS3M2P=	R-PCES	C	299.4392	-226.233	0	0	0.3
CYC-C5	T-3M2P=	R-PCES	C	299.4392	-226.233	0	0	0.3
CYC-C5	2E1B=	R-PCES	C	320.7645	-230.677	0	0	0.3
CYC-C5	23DM1B=	R-PCES	C	320.1886	-230.927	0	0	0.3
CYC-C5	23DM2B=	R-PCES	C	311.5909	-210.041	0	0	0.3
CYC-C5	2M2P=	R-PCES	C	299.4392	-226.233	0	0	0.3
CYC-C5	CYC-C5=	R-PCES	C	146.8503	-108.551	0	0	0.3
CYC-C5	ETBE	R-PCES	C	495.3706	-307.883	0	0	0.3
2M1P=	NC6	R-PCES	C	135.3317	-98.3927	0	0	0.3
2M1P=	NC7	R-PCES	C	202.9399	-160.053	0	0	0.3
2M1P=	DEE	R-PCES	C	-13.4471	135.046	0	0	0.3
2M1P=	THEE	R-PCES	C	363.1531	-274.522	0	0	0.3
2M1P=	1-C6=	R-PCES	C	226.4026	-198.314	0	0	0.3
2M1P=	2M13B==	R-PCES	C	44.77257	-2.70883	0	0	0.3
2M1P=	CIS3M2P=	R-PCES	C	244.6557	-216.878	0	0	0.3
2M1P=	T-3M2P=	R-PCES	C	244.6557	-216.878	0	0	0.3

2M1P=	2E1B=	R-PCES	C	256.0197	-228.095	0	0	0.3
2M1P=	23DM1B=	R-PCES	C	256.0022	-228.077	0	0	0.3
2M1P=	23DM2B=	R-PCES	C	208.07	-178.452	0	0	0.3
2M1P=	2M2P=	R-PCES	C	244.6557	-216.878	0	0	0.3
2M1P=	CYC-C5=	R-PCES	C	-55.0022	78.63473	0	0	0.3
2M1P=	ETBE	R-PCES	C	238.9211	-138.376	0	0	0.3
NC6	THEE	R-PCES	C	368.1256	-261.434	0	0	0.3
NC6	CIS3M2P=	R-PCES	C	192.472	-161.355	0	0	0.3
NC6	T-3M2P=	R-PCES	C	192.472	-161.355	0	0	0.3
NC6	2E1B=	R-PCES	C	160.0453	-119.797	0	0	0.3
NC6	23DM1B=	R-PCES	C	160.4376	-120.37	0	0	0.3
NC6	23DM2B=	R-PCES	C	158.6956	-124.759	0	0	0.3
NC6	2M2P=	R-PCES	C	192.472	-161.355	0	0	0.3
NC6	CYC-C5=	R-PCES	C	-108.796	141.0035	0	0	0.3
NC7	DEE	R-PCES	C	-151.225	326.2879	0	0	0.3
NC7	THEE	R-PCES	C	276.6074	-170.332	0	0	0.3
NC7	2M13B==	R-PCES	C	-117.05	275.3038	0	0	0.3
NC7	CIS3M2P=	R-PCES	C	183.6104	-159.323	0	0	0.3
NC7	T-3M2P=	R-PCES	C	183.6104	-159.323	0	0	0.3
NC7	2E1B=	R-PCES	C	113.4815	-83.5046	0	0	0.3
NC7	23DM1B=	R-PCES	C	115.008	-85.23	0	0	0.3
NC7	23DM2B=	R-PCES	C	105.7988	-80.1726	0	0	0.3
NC7	2M2P=	R-PCES	C	183.6104	-159.323	0	0	0.3
NC7	CYC-C5=	R-PCES	C	-327.807	384.6143	0	0	0.3
WATER	THEE	R-PCES	C	5214.643	793.9462	0	0	0.3
WATER	CIS3M2P=	R-PCES	C	4541.473	2241.21	0	0	0.3
WATER	T-3M2P=	R-PCES	C	4541.473	2241.21	0	0	0.3
WATER	2E1B=	R-PCES	C	4570.812	1980.617	0	0	0.3
WATER	23DM2B=	R-PCES	C	4485.382	2423.075	0	0	0.3
WATER	2M2P=	R-PCES	C	4541.473	2241.21	0	0	0.3
WATER	ETBE	USER	K	2660.258	1724.342	0	0	0.3
DEE	THEE	R-PCES	C	-540.874	660.6261	0	0	0.3
DEE	1-C6=	R-PCES	C	138.8967	-13.0686	0	0	0.3
DEE	2M13B==	R-PCES	C	55.03172	99.52225	0	0	0.3
DEE	CIS3M2P=	R-PCES	C	162.3965	-31.4459	0	0	0.3
DEE	T-3M2P=	R-PCES	C	162.3965	-31.4459	0	0	0.3
DEE	2E1B=	R-PCES	C	160.5292	-36.3289	0	0	0.3
DEE	23DM1B=	R-PCES	C	159.5047	-35.3972	0	0	0.3
DEE	23DM2B=	R-PCES	C	204.0411	-56.8835	0	0	0.3
DEE	2M2P=	R-PCES	C	162.3965	-31.4459	0	0	0.3
DEE	CYC-C5=	R-PCES	C	-132.318	320.2405	0	0	0.3
THEE	1-C6=	R-PCES	C	-152.233	193.9623	0	0	0.3
THEE	2M13B==	R-PCES	C	-278.604	395.721	0	0	0.3
THEE	CIS3M2P=	R-PCES	C	-157.985	204.061	0	0	0.3
THEE	T-3M2P=	R-PCES	C	-157.985	204.061	0	0	0.3
THEE	2E1B=	R-PCES	C	-157.282	206.0182	0	0	0.3
THEE	23DM1B=	R-PCES	C	-156.082	203.992	0	0	0.3
THEE	23DM2B=	R-PCES	C	-207.399	296.3529	0	0	0.3
THEE	2M2P=	R-PCES	C	-157.985	204.061	0	0	0.3
THEE	CYC-C5=	R-PCES	C	203.7179	-223.399	0	0	0.3
THEE	ETBE	R-PCES	C	-43.1122	38.11892	0	0	0.3

1-C6=	2M13B==	R-PCES	C	65.66053	-29.1867	0	0	0.3
1-C6=	CIS3M2P=	R-PCES	C	206.4979	-176.699	0	0	0.3
1-C6=	T-3M2P=	R-PCES	C	206.4979	-176.699	0	0	0.3
1-C6=	2E1B=	R-PCES	C	229.0845	-200.444	0	0	0.3
1-C6=	23DM1B=	R-PCES	C	230.207	-201.635	0	0	0.3
1-C6=	23DM2B=	R-PCES	C	146.3481	-103.298	0	0	0.3
1-C6=	2M2P=	R-PCES	C	206.4979	-176.699	0	0	0.3
1-C6=	CYC-C5=	R-PCES	C	-222.065	246.982	0	0	0.3
2M13B==	CIS3M2P=	R-PCES	C	164.2375	-85.8659	0	0	0.3
2M13B==	T-3M2P=	R-PCES	C	164.2375	-85.8659	0	0	0.3
2M13B==	2E1B=	R-PCES	C	190.7777	-133.985	0	0	0.3
2M13B==	23DM1B=	R-PCES	C	190.1952	-133.447	0	0	0.3
2M13B==	23DM2B=	R-PCES	C	182.7279	-80.5393	0	0	0.3
2M13B==	2M2P=	R-PCES	C	164.2375	-85.8659	0	0	0.3
2M13B==	ETBE	R-PCES	C	324.366	-180.271	0	0	0.3
CIS3M2P=	T-3M2P=	R-PCES	C	256.0197	-228.095	0	0	0.3
CIS3M2P=	2E1B=	R-PCES	C	246.2138	-218.094	0	0	0.3
CIS3M2P=	23DM1B=	R-PCES	C	246.1201	-218.008	0	0	0.3
CIS3M2P=	23DM2B=	R-PCES	C	230.9658	-202.432	0	0	0.3
CIS3M2P=	2M2P=	R-PCES	C	256.0197	-228.095	0	0	0.3
CIS3M2P=	CYC-C5=	R-PCES	C	-96.736	130.6061	0	0	0.3
CIS3M2P=	ETBE	R-PCES	C	244.858	-141.907	0	0	0.3
T-3M2P=	2E1B=	R-PCES	C	246.2138	-218.094	0	0	0.3
T-3M2P=	23DM1B=	R-PCES	C	246.1201	-218.008	0	0	0.3
T-3M2P=	23DM2B=	R-PCES	C	230.9658	-202.432	0	0	0.3
T-3M2P=	2M2P=	R-PCES	C	256.0197	-228.095	0	0	0.3
T-3M2P=	CYC-C5=	R-PCES	C	-96.736	130.6061	0	0	0.3
T-3M2P=	ETBE	R-PCES	C	244.858	-141.907	0	0	0.3
2E1B=	23DM1B=	R-PCES	C	256.0022	-228.077	0	0	0.3
2E1B=	23DM2B=	R-PCES	C	208.07	-178.452	0	0	0.3
2E1B=	2M2P=	R-PCES	C	244.6557	-216.878	0	0	0.3
2E1B=	CYC-C5=	R-PCES	C	-55.0022	78.63473	0	0	0.3
2E1B=	ETBE	R-PCES	C	238.9211	-138.376	0	0	0.3
23DM1B=	23DM2B=	R-PCES	C	207.1102	-177.367	0	0	0.3
23DM1B=	2M2P=	R-PCES	C	244.6333	-216.848	0	0	0.3
23DM1B=	CYC-C5=	R-PCES	C	-48.1833	70.50836	0	0	0.3
23DM1B=	ETBE	R-PCES	C	239.7319	-139.109	0	0	0.3
23DM2B=	2M2P=	R-PCES	C	228.6181	-200.571	0	0	0.3
23DM2B=	CYC-C5=	R-PCES	C	-226.379	341.5992	0	0	0.3
23DM2B=	ETBE	R-PCES	C	219.1737	-109.442	0	0	0.3
2M2P=	CYC-C5=	R-PCES	C	-96.736	130.6061	0	0	0.3
2M2P=	ETBE	R-PCES	C	244.858	-141.907	0	0	0.3
CYC-C5=	ETBE	R-PCES	C	518.7322	-346.91	0	0	0.3
NC4	T2C4=	APV110 VLE-RK	C	-48.5181	76.98392	0	0	0.3
2M13B==	T13P==	APV110 VLE-RK	C	454.615	-439.12	0	0	0.3
WATER	14P==	APV110 LLE-ASPEN	C	4213.796	4213.796	0	0	0.2
NC4	13B==	NISTV110 NIST-RK	C	1.017777	-0.5021	0.454878	-0.09179	0.1
1-C4=	13B==	NISTV110 NIST-RK	C	-603.059	1132.495	1.294832	-2.72592	0.499997
WATER	13B==	APV110 LLE-ASPEN	C	4002.679	4003.282	-3.19186	-3.19384	0.3
DEE	13B==	NISTV110 NIST-RK	C	0	0	-1.05385	1.062035	0.487089
T2C4=	CIS2B=	NISTV110 NIST-RK	C	-1.4356	-0.52995	0.010267	0.010913	0.1

NC4	CIS2B=	APV110 VLE-RK	C	-69.4808	109.1942	0	0	0.3
NC5	22DMC3	NISTV110 NIST-RK	C	47.05654	78.21678	-0.18974	-0.17035	0.5
2M2B=	CYC-C5==	APV110 VLE-RK	C	-248.07	494.6382	0	0	0.3
2M13B==	CYC-C5==	APV110 VLE-RK	C	-460.041	696.2135	0	0	0.3
CYC-C5=	CYC-C5==	APV110 VLE-IG	C	940.5383	-599.86	0	0	0.3
NC5	CYC-C5==	APV110 VLE-RK	C	1005.304	-452.563	0	0	0.3
NC6	CYC-C5==	NISTV110 NIST-RK	C	-272.359	-924.182	-6.33065	15.25837	0.1
WATER	4M1P=	APV110 LLE-ASPEN	C	6035.271	6035.271	0	0	0.2
CYC-C5==	CYCLC6=	APV110 VLE-RK	C	-439.694	839.7794	0	0	0.3
NC5	CYCLC6=	APV110 VLE-RK	C	372.6194	-190.272	0	0	0.3
WATER	CYCLC6=	APV110 LLE-ASPEN	C	-53.8671	4605.803	16.33665	-5.87678	0.2
NC6	CYCLC6=	APV110 VLE-RK	C	-351.217	609.6963	0	0	0.3
WATER	22DMB	APV110 LLE-ASPEN	C	-2464.32	5859.509	29.00929	-6.64742	0.2
NC6	22DMB	NISTV110 NIST-RK	C	1.239608	2.858939	0.325408	-0.38247	0.1
CYC-C5	23DMB	NISTV110 NIST-RK	C	289.296	-310.935	-1.08031	1.201257	0.5
NC6	23DMB	APV110 VLE-RK	C	147.9573	-153.736	0	0	0.3
WATER	23DMB	APV110 LLE-ASPEN	C	-2724.9	9394.335	30.16247	-19.3634	0.2
WATER	3MC5	APV110 LLE-ASPEN	C	-2.18573	9035.126	21.46982	-17.4225	0.2
NC6	3MC5	NISTV110 NIST-RK	C	4.728825	-2.71401	-0.61762	0.799826	0.5
NC5	MCYCLC5	NISTV110 NIST-RK	C	487.8362	473.0335	-3.97458	1.801098	0.14258
NC6	MCYCLC5	NISTV110 NIST-RK	C	-43.0897	-41.8341	-0.79357	1.177177	0.5
WATER	MCYCLC5	APV110 LLE-ASPEN	C	589.6205	8754.069	17.50136	-17.7796	0.2
ETOH	MCYCLC5	NISTV110 NIST-RK	C	3355.901	-13273.2	-7.67152	43.98232	0.443
NC4	CYCLC6	APV110 VLE-RK	C	-188.219	169.3588	0	0	0.3
2M13B==	CYCLC6	APV110 VLE-IG	C	177.6107	82.12205	0	0	0.3
CYC-C5	CYCLC6	NISTV110 NIST-RK	C	52.58694	-43.7397	-3.73105	4.480085	0.1
CYC-C5==	CYCLC6	APV110 VLE-RK	C	280.667	-49.37	0	0	0.3
NC5	CYCLC6	APV110 VLE-IG	C	-348.142	504.3068	0	0	0.3
CYCLC6=	CYCLC6	APV110 VLE-IG	C	555.9578	-441.174	0	0	0.3
23DMB	CYCLC6	NISTV110 NIST-RK	C	188.6262	-58.5988	-2.01624	1.98878	0.1
MCYCLC5	CYCLC6	NISTV110 NIST-RK	C	-0.11859	45.20307	-0.33181	0.189078	0.1
NC7	CYCLC6	NISTV110 NIST-RK	C	102.0659	257.292	-0.58664	-0.32657	0.1
TAA	CYCLC6	APV110 VLE-RK	C	117.9363	2333.507	-0.83244	-3.34328	0.3
ETOH	CYCLC6	APV110 VLE-RK	C	1059.665	476.3589	-0.83185	3.017181	0.45
WATER	CYCLC6	APV110 LLE-ASPEN	C	-2120.31	9846.421	26.1175	-20.7832	0.2
DEE	CYCLC6	NISTV110 NIST-RK	C	160.958	320.3363	-0.41762	-0.34492	0.5
NC6	CYCLC6	NISTV110 NIST-RK	C	33.85153	255.1498	-2.55396	2.511217	0.152257
NC6	2MP	NISTV110 NIST-RK	C	4.750644	-0.81227	-0.58062	0.75355	0.5
WATER	2MP	APV110 LLE-ASPEN	C	-1146.65	7085.581	25.6048	-10.7548	0.2
C1	C2	NISTV110 NIST-RK	C	-2.50524	47.30394	2.445004	-1.33194	0.305252
C1	NC3	NISTV110 NIST-RK	C	35.23045	81.81085	2.078522	-0.83642	0.5
C1	13B==	R-PCES	C	718.4397	-555.114	0	0	0.3
C1	CIS2B=	R-PCES	C	-976.247	1439.272	0	0	0.3
C1	T2C4=	R-PCES	C	-976.247	1439.272	0	0	0.3
C1	1-C4=	R-PCES	C	-939.746	1360.884	0	0	0.3
C1	IC4=	R-PCES	C	-1015.46	1524.199	0	0	0.3
C1	IC4	R-PCES	C	-1108.45	1739.502	0	0	0.3
C1	NC4	R-PCES	C	-1110.09	1743.451	0	0	0.3
C1	2M1B=	R-PCES	C	-1245.6	2089.098	0	0	0.3
C1	2M2B=	R-PCES	C	-1260.75	2130.674	0	0	0.3
C1	3M1B=	R-PCES	C	-1186.1	1931.621	0	0	0.3

C1	3M12B==	R-PCES	C	-1188.09	1935.751	0	0	0.3
C1	2M13B==	R-PCES	C	-1020.49	1526.301	0	0	0.3
C1	T13P==	R-PCES	C	-974.152	1425.518	0	0	0.3
C1	14P==	R-PCES	C	-907.672	1280.605	0	0	0.3
C1	1-C5=	R-PCES	C	-1187.86	1936.158	0	0	0.3
C1	CIS-2C5=	R-PCES	C	-1209.22	1992.276	0	0	0.3
C1	T-2C5=	R-PCES	C	-1209.22	1992.276	0	0	0.3
C1	22DMC3	R-PCES	C	-1337	2347.225	0	0	0.3
C1	CYC-C5=	R-PCES	C	-861.944	1201.613	0	0	0.3
C1	CYC-C5	R-PCES	C	-1032.91	1561.957	0	0	0.3
C1	CYC-C5==	R-PCES	C	651.3788	-520.864	0	0	0.3
C1	IC5	R-PCES	C	-1310.85	2271.328	0	0	0.3
C1	NC5	R-PCES	C	-1312.29	2275.457	0	0	0.3
C1	23DM1B=	R-PCES	C	-1436.04	2651.302	0	0	0.3
C1	23DM2B=	R-PCES	C	-1480.75	2797.527	0	0	0.3
C1	2M1P=	R-PCES	C	-1437.21	2655.058	0	0	0.3
C1	2M2P=	R-PCES	C	-1447.74	2689.116	0	0	0.3
C1	CIS3M2P=	R-PCES	C	-1447.74	2689.116	0	0	0.3
C1	T-3M2P=	R-PCES	C	-1447.74	2689.116	0	0	0.3
C1	2E1B=	R-PCES	C	-1437.21	2655.058	0	0	0.3
C1	1MCYCC5=	R-PCES	C	-1221.08	2023.121	0	0	0.3
C1	1-C6=	R-PCES	C	-1388.22	2500.928	0	0	0.3
C1	3M1P=	R-PCES	C	-1386.72	2496.322	0	0	0.3
C1	3MCYCC5=	R-PCES	C	-1132.21	1794.349	0	0	0.3
C1	4M1P=	R-PCES	C	-1386.72	2496.322	0	0	0.3
C1	4M2TP=	R-PCES	C	-1401.52	2542.316	0	0	0.3
C1	C2C6=	R-PCES	C	-1066.86	1640.43	0	0	0.3
C1	C3C6=	R-PCES	C	-1402.98	2546.866	0	0	0.3
C1	CYCLC6=	R-PCES	C	-1135	1801.288	0	0	0.3
C1	T2C6=	R-PCES	C	-1402.98	2546.866	0	0	0.3
C1	T3C6=	R-PCES	C	-1402.98	2546.866	0	0	0.3
C1	33DM1B=	R-PCES	C	-1414.75	2583.518	0	0	0.3
C1	22DMB	R-PCES	C	-1513.16	2907.343	0	0	0.3
C1	23DMB	R-PCES	C	-1487.38	2819.833	0	0	0.3
C1	3MC5	R-PCES	C	-1488.7	2824.264	0	0	0.3
C1	MCYCLC5	R-PCES	C	-1252.28	2106.057	0	0	0.3
C1	CYCLC6	R-PCES	C	-1254.56	2112.323	0	0	0.3
C1	2MP	R-PCES	C	-1488.7	2824.264	0	0	0.3
C1	NC6	R-PCES	C	-1490.01	2828.674	0	0	0.3
C1	NC7	R-PCES	C	-1653.47	3420.377	0	0	0.3
C1	ETOH	R-PCES	C	2372.239	-527.559	0	0	0.3
C1	ETBE	R-PCES	C	-1498.63	2856.185	0	0	0.3
C1	TAAE	R-PCES	C	-1660.6	3446.985	0	0	0.3
C1	THEE	R-PCES	C	-1817.09	4103.616	0	0	0.3
C1	DEE	R-PCES	C	-1018.49	1523.838	0	0	0.3
C1	TAA	R-PCES	C	2086.053	-919.961	0	0	0.3
C1	WATER	R-PCES	C	3872.821	1117.037	0	0	0.3
C2	NC3	NISTV110 NIST-RK	C	51.73463	16.6991	1.376083	-1.5271	0.1
C2	13B==	R-PCES	C	576.1183	-326.15	0	0	0.3
C2	CIS2B=	R-PCES	C	107.3061	-129.07	0	0	0.3
C2	T2C4=	R-PCES	C	107.3061	-129.07	0	0	0.3

C2	1-C4=	R-PCES	C	377.7279	-324.69	0	0	0.3
C2	IC4=	R-PCES	C	149.2308	-172.936	0	0	0.3
C2	IC4	R-PCES	C	-619.31	781.1471	0	0	0.3
C2	NC4	R-PCES	C	-621.446	784.541	0	0	0.3
C2	2M1B=	R-PCES	C	-723.045	951.2787	0	0	0.3
C2	2M2B=	R-PCES	C	-759.986	1017.165	0	0	0.3
C2	3M1B=	R-PCES	C	-620.772	779.4683	0	0	0.3
C2	3M12B==	R-PCES	C	-589.477	726.7093	0	0	0.3
C2	2M13B==	R-PCES	C	594.1265	-452.09	0	0	0.3
C2	T13P==	R-PCES	C	574.4976	-430.021	0	0	0.3
C2	14P==	R-PCES	C	633.9553	-440.394	0	0	0.3
C2	1-C5=	R-PCES	C	-623.766	784.2938	0	0	0.3
C2	CIS-2C5=	R-PCES	C	-682.603	882.8125	0	0	0.3
C2	T-2C5=	R-PCES	C	-682.603	882.8125	0	0	0.3
C2	22DMC3	R-PCES	C	-851.934	1187.586	0	0	0.3
C2	CYC-C5=	R-PCES	C	431.4097	-332.174	0	0	0.3
C2	CYC-C5	R-PCES	C	27.36323	-60.2053	0	0	0.3
C2	CYC-C5==	R-PCES	C	499.9037	-280.801	0	0	0.3
C2	IC5	R-PCES	C	-822.014	1130.741	0	0	0.3
C2	NC5	NISTV110 NIST-RK	C	0	0	1.89896	-0.94876	0.5
C2	23DM1B=	R-PCES	C	-924.31	1330.51	0	0	0.3
C2	23DM2B=	R-PCES	C	-981.156	1450.184	0	0	0.3
C2	2M1P=	R-PCES	C	-925.544	1333.037	0	0	0.3
C2	2M2P=	R-PCES	C	-946.994	1377.858	0	0	0.3
C2	CIS3M2P=	R-PCES	C	-946.994	1377.858	0	0	0.3
C2	T-3M2P=	R-PCES	C	-946.994	1377.858	0	0	0.3
C2	2E1B=	R-PCES	C	-925.544	1333.037	0	0	0.3
C2	1MCYCC5=	R-PCES	C	-675.573	870.0055	0	0	0.3
C2	1-C6=	R-PCES	C	-858.067	1197.717	0	0	0.3
C2	3M1P=	R-PCES	C	-856.088	1193.867	0	0	0.3
C2	3MCYCC5=	R-PCES	C	30.76404	-77.4518	0	0	0.3
C2	4M1P=	R-PCES	C	-856.088	1193.867	0	0	0.3
C2	4M2TP=	R-PCES	C	-887.386	1256.165	0	0	0.3
C2	C2C6=	R-PCES	C	157.802	-185.891	0	0	0.3
C2	C3C6=	R-PCES	C	-889.215	1259.81	0	0	0.3
C2	CYCLC6=	R-PCES	C	47.21561	-94.2437	0	0	0.3
C2	T2C6=	R-PCES	C	-889.215	1259.81	0	0	0.3
C2	T3C6=	R-PCES	C	-889.215	1259.81	0	0	0.3
C2	33DM1B=	R-PCES	C	-892.124	1264.897	0	0	0.3
C2	22DMB	R-PCES	C	-1016.76	1527.927	0	0	0.3
C2	23DMB	R-PCES	C	-988.769	1466.597	0	0	0.3
C2	3MC5	R-PCES	C	-990.239	1469.782	0	0	0.3
C2	MCYCLC5	R-PCES	C	-696.196	902.8147	0	0	0.3
C2	CYCLC6	R-PCES	C	-700.429	910.1288	0	0	0.3
C2	2MP	R-PCES	C	-990.239	1469.782	0	0	0.3
C2	NC6	R-PCES	C	-991.693	1472.939	0	0	0.3
C2	NC7	NISTV110 NIST-HOC	C	-75.5392	1718.96	-1.28046	-4.03573	0.266616
C2	ETOH	NISTV110 NIST-RK	C	0	0	4.419833	1.182942	0.3
C2	ETBE	R-PCES	C	-918.972	1313.873	0	0	0.3
C2	TAEE	R-PCES	C	-1088.56	1688.003	0	0	0.3

C2	THEE	R-PCES	C	-1232.49	2051.637	0	0	0.3
C2	DEE	R-PCES	C	574.2039	-436.827	0	0	0.3
C2	TAA	R-PCES	C	2106.639	-642.857	0	0	0.3
C2	WATER	R-PCES	C	3768.768	1960.565	0	0	0.3
NC3	13B==	R-PCES	C	359.3761	-123.262	0	0	0.3
NC3	CIS2B=	R-PCES	C	251.7056	-202.941	0	0	0.3
NC3	T2C4=	R-PCES	C	251.7056	-202.941	0	0	0.3
NC3	IC4=	NISTV110 NIST-RK	C	1819.893	-3700.38	-6.02695	12.12864	0.5
NC3	IC4	NISTV110 NIST-RK	C	1.168301	6.676747	-0.21879	0.035432	0.5
NC3	3M12B==	R-PCES	C	391.8402	-309.703	0	0	0.3
NC3	T13P==	R-PCES	C	432.8812	-267.248	0	0	0.3
NC3	14P==	R-PCES	C	478.2373	-268.48	0	0	0.3
NC3	22DMC3	R-PCES	C	-524.477	636.4187	0	0	0.3
NC3	CYC-C5==	R-PCES	C	253.5009	-53.7688	0	0	0.3
NC3	IC5	NISTV110 NIST-HOC	C	-860.206	1971.263	1.78123	-4.49308	0.5
NC3	NC5	APV110 VLE-RK	C	-2049.23	17.72412	8.172202	-1.39184	0.3
NC3	1MCYCC5=	R-PCES	C	280.8074	-254.031	0	0	0.3
NC3	3M1P=	R-PCES	C	-443.998	516.6807	0	0	0.3
NC3	3MCYCC5=	R-PCES	C	360.8261	-276.486	0	0	0.3
NC3	4M1P=	R-PCES	C	-443.998	516.6807	0	0	0.3
NC3	4M2TP=	R-PCES	C	-527.206	638.8758	0	0	0.3
NC3	C2C6=	R-PCES	C	293.4871	-235.049	0	0	0.3
NC3	C3C6=	R-PCES	C	-529.605	642.444	0	0	0.3
NC3	CYCLC6=	R-PCES	C	360.2786	-277.118	0	0	0.3
NC3	T2C6=	R-PCES	C	-529.605	642.444	0	0	0.3
NC3	T3C6=	R-PCES	C	-529.605	642.444	0	0	0.3
NC3	33DM1B=	R-PCES	C	-496.943	592.4171	0	0	0.3
NC3	22DMB	NISTV110 NIST-IG	C	0	0	-3.12872	2.683807	0.499884
NC3	23DMB	R-PCES	C	-671.792	866.1269	0	0	0.3
NC3	3MC5	R-PCES	C	-673.31	868.6423	0	0	0.3
NC3	MCYCLC5	R-PCES	C	315.8203	-283.459	0	0	0.3
NC3	CYCLC6	NISTV110 NIST-RK	C	-309.107	-0.70132	8.931555	-5.06347	0.1
NC3	2MP	R-PCES	C	-673.31	868.6423	0	0	0.3
NC3	NC6	NISTV110 NIST-RK	C	-407.505	-628.123	0.681132	3.19444	0.5
NC3	NC7	NISTV110 NIST-RK	C	-318.544	4232.4	1.232126	-13.8987	0.5
NC3	WATER	NISTV110 NIST-IG	C	5564.248	-2188	-14.6693	21.63635	0.299121
13B==	CIS2B=	R-PCES	C	36.16033	44.31806	0	0	0.3
13B==	T2C4=	R-PCES	C	36.16033	44.31806	0	0	0.3
13B==	IC4=	R-PCES	C	90.46569	-5.25029	0	0	0.3
13B==	IC4	R-PCES	C	62.62436	158.9148	0	0	0.3
13B==	2M1B=	R-PCES	C	223.3437	-125.955	0	0	0.3
13B==	2M2B=	R-PCES	C	212.6743	-83.3862	0	0	0.3
13B==	3M1B=	R-PCES	C	195.5643	-127.728	0	0	0.3
13B==	3M12B==	R-PCES	C	234.1334	-178.916	0	0	0.3
13B==	2M13B==	R-PCES	C	264.7396	-232.912	0	0	0.3
13B==	T13P==	R-PCES	C	254.1698	-224.982	0	0	0.3
13B==	14P==	R-PCES	C	-208.859	224.9808	0	0	0.3
13B==	1-C5=	R-PCES	C	196.4305	-128.416	0	0	0.3
13B==	CIS-2C5=	R-PCES	C	176.2697	-81.1435	0	0	0.3
13B==	T-2C5=	R-PCES	C	176.2697	-81.1435	0	0	0.3

13B==	22DMC3	R-PCES	C	255.3727	-29.783	0	0	0.3
13B==	CYC-C5=	R-PCES	C	51.41112	56.09967	0	0	0.3
13B==	CYC-C5	R-PCES	C	69.20228	171.6682	0	0	0.3
13B==	CYC-C5==	R-PCES	C	124.0009	-71.3648	0	0	0.3
13B==	IC5	R-PCES	C	224.387	-6.18923	0	0	0.3
13B==	NC5	R-PCES	C	225.7195	-7.33956	0	0	0.3
13B==	23DM1B=	R-PCES	C	320.5346	-217.962	0	0	0.3
13B==	23DM2B=	R-PCES	C	381.3492	-199.522	0	0	0.3
13B==	2M1P=	R-PCES	C	321.8523	-218.781	0	0	0.3
13B==	2M2P=	R-PCES	C	327.0963	-191.146	0	0	0.3
13B==	CIS3M2P=	R-PCES	C	327.0963	-191.146	0	0	0.3
13B==	T-3M2P=	R-PCES	C	327.0963	-191.146	0	0	0.3
13B==	2E1B=	R-PCES	C	321.8523	-218.781	0	0	0.3
13B==	1MCYCC5=	R-PCES	C	187.6073	-65.4392	0	0	0.3
13B==	1-C6=	R-PCES	C	285.1618	-210.741	0	0	0.3
13B==	3M1P=	R-PCES	C	284.4488	-210.134	0	0	0.3
13B==	3MCYCC5=	R-PCES	C	200.5745	-80.8002	0	0	0.3
13B==	4M1P=	R-PCES	C	284.4488	-210.134	0	0	0.3
13B==	4M2TP=	R-PCES	C	286.7634	-183.02	0	0	0.3
13B==	C2C6=	R-PCES	C	105.6584	-13.3644	0	0	0.3
13B==	C3C6=	R-PCES	C	287.6198	-183.745	0	0	0.3
13B==	CYCLC6=	R-PCES	C	200.2829	-81.207	0	0	0.3
13B==	T2C6=	R-PCES	C	287.6198	-183.745	0	0	0.3
13B==	T3C6=	R-PCES	C	287.6198	-183.745	0	0	0.3
13B==	33DM1B=	R-PCES	C	304.0057	-224.162	0	0	0.3
13B==	22DMB	R-PCES	C	378.836	-152.551	0	0	0.3
13B==	23DMB	R-PCES	C	352.6896	-133.25	0	0	0.3
13B==	3MC5	R-PCES	C	353.7393	-134.138	0	0	0.3
13B==	MCYCLC5	R-PCES	C	230.3563	4.951693	0	0	0.3
13B==	CYCLC6	NISTV110 NIST-RK	C	39.76586	-457.734	-1.57892	3.143488	0.1
13B==	2MP	R-PCES	C	353.7393	-134.138	0	0	0.3
13B==	NC6	R-PCES	C	354.8	-135.027	0	0	0.3
13B==	NC7	R-PCES	C	452.8966	-233.77	0	0	0.3
13B==	ETOH	R-PCES	C	853.1342	601.8652	0	0	0.3
13B==	ETBE	R-PCES	C	457.8169	-276.283	0	0	0.3
13B==	TAAE	R-PCES	C	545.0993	-346.233	0	0	0.3
13B==	THEE	R-PCES	C	504.7935	-373.287	0	0	0.3
13B==	TAA	R-PCES	C	939.6202	-30.4114	0	0	0.3
CIS2B=	1-C4=	R-PCES	C	243.798	-215.522	0	0	0.3
CIS2B=	IC4=	R-PCES	C	225.2517	-196.264	0	0	0.3
CIS2B=	IC4	R-PCES	C	151.964	-114.517	0	0	0.3
CIS2B=	2M1B=	R-PCES	C	-239.754	260.7254	0	0	0.3
CIS2B=	2M2B=	R-PCES	C	-179.316	190.3095	0	0	0.3
CIS2B=	3M1B=	R-PCES	C	-245.617	267.7708	0	0	0.3
CIS2B=	3M12B==	R-PCES	C	-201.348	215.3357	0	0	0.3
CIS2B=	2M13B==	R-PCES	C	260.7534	-204.865	0	0	0.3
CIS2B=	T13P==	R-PCES	C	242.8421	-192.951	0	0	0.3
CIS2B=	14P==	R-PCES	C	250.5381	-181.397	0	0	0.3
CIS2B=	1-C5=	R-PCES	C	-247.675	270.2187	0	0	0.3
CIS2B=	CIS-2C5=	R-PCES	C	-242.226	263.7875	0	0	0.3
CIS2B=	T-2C5=	R-PCES	C	-242.226	263.7875	0	0	0.3

CIS2B=	22DMC3	R-PCES	C	252.2164	-211.812	0	0	0.3
CIS2B=	CYC-C5=	R-PCES	C	154.3455	-109.203	0	0	0.3
CIS2B=	CYC-C5	R-PCES	C	127.7478	-65.4159	0	0	0.3
CIS2B=	CYC-C5==	R-PCES	C	43.38225	39.86431	0	0	0.3
CIS2B=	IC5	R-PCES	C	240.7341	-202.894	0	0	0.3
CIS2B=	NC5	R-PCES	C	241.2768	-203.439	0	0	0.3
CIS2B=	23DM1B=	R-PCES	C	-458.421	541.8603	0	0	0.3
CIS2B=	23DM2B=	R-PCES	C	-335.535	376.6992	0	0	0.3
CIS2B=	2M1P=	R-PCES	C	-458.399	541.8268	0	0	0.3
CIS2B=	2M2P=	R-PCES	C	-425.593	496.7653	0	0	0.3
CIS2B=	CIS3M2P=	R-PCES	C	-425.593	496.7653	0	0	0.3
CIS2B=	T-3M2P=	R-PCES	C	-425.593	496.7653	0	0	0.3
CIS2B=	2E1B=	R-PCES	C	-458.399	541.8268	0	0	0.3
CIS2B=	1MCYCC5=	R-PCES	C	273.1333	-241.459	0	0	0.3
CIS2B=	1-C6=	R-PCES	C	-448.609	528.2106	0	0	0.3
CIS2B=	3M1P=	R-PCES	C	-447.126	526.1584	0	0	0.3
CIS2B=	3MCYCC5=	R-PCES	C	263.8161	-213.418	0	0	0.3
CIS2B=	4M1P=	R-PCES	C	-447.126	526.1584	0	0	0.3
CIS2B=	4M2TP=	R-PCES	C	-431.307	504.5257	0	0	0.3
CIS2B=	C2C6=	R-PCES	C	244.745	-213.291	0	0	0.3
CIS2B=	C3C6=	R-PCES	C	-432.77	506.5277	0	0	0.3
CIS2B=	CYCLC6=	R-PCES	C	264.264	-214.614	0	0	0.3
CIS2B=	T2C6=	R-PCES	C	-432.77	506.5277	0	0	0.3
CIS2B=	T3C6=	R-PCES	C	-432.77	506.5277	0	0	0.3
CIS2B=	33DM1B=	R-PCES	C	-465.636	551.9363	0	0	0.3
CIS2B=	22DMB	R-PCES	C	-298.473	331.3172	0	0	0.3
CIS2B=	23DMB	R-PCES	C	-279.158	308.1811	0	0	0.3
CIS2B=	3MC5	R-PCES	C	-281.415	310.948	0	0	0.3
CIS2B=	MCYCLC5	R-PCES	C	252.3387	-188.057	0	0	0.3
CIS2B=	CYCLC6	R-PCES	C	252.2814	-188.767	0	0	0.3
CIS2B=	2MP	R-PCES	C	-281.415	310.948	0	0	0.3
CIS2B=	NC6	R-PCES	C	-283.559	313.5785	0	0	0.3
CIS2B=	NC7	R-PCES	C	-515.094	624.0172	0	0	0.3
CIS2B=	ETOH	NISTV110 NIST-RK	C	1415.066	-1931.02	1.12517	4.711595	0.1
CIS2B=	ETBE	R-PCES	C	456.0015	-366.903	0	0	0.3
CIS2B=	TAAE	R-PCES	C	467.8297	-400.934	0	0	0.3
CIS2B=	THEE	R-PCES	C	-666.793	852.4061	0	0	0.3
CIS2B=	DEE	R-PCES	C	323.3222	-186.706	0	0	0.3
CIS2B=	TAA	R-PCES	C	1398.677	-277.688	0	0	0.3
CIS2B=	WATER	R-PCES	C	1790.395	3178.121	0	0	0.3
T2C4=	1-C4=	R-PCES	C	243.798	-215.522	0	0	0.3
T2C4=	IC4=	R-PCES	C	225.2517	-196.264	0	0	0.3
T2C4=	IC4	R-PCES	C	151.964	-114.517	0	0	0.3
T2C4=	2M1B=	R-PCES	C	-239.754	260.7254	0	0	0.3
T2C4=	2M2B=	R-PCES	C	-179.316	190.3095	0	0	0.3
T2C4=	3M1B=	R-PCES	C	-245.617	267.7708	0	0	0.3
T2C4=	3M12B==	R-PCES	C	-201.348	215.3357	0	0	0.3
T2C4=	2M13B==	R-PCES	C	260.7534	-204.865	0	0	0.3
T2C4=	T13P==	R-PCES	C	242.8421	-192.951	0	0	0.3
T2C4=	14P==	R-PCES	C	250.5381	-181.397	0	0	0.3
T2C4=	1-C5=	R-PCES	C	-247.675	270.2187	0	0	0.3

T2C4=	CIS-2C5=	R-PCES	C	-242.226	263.7875	0	0	0.3
T2C4=	T-2C5=	R-PCES	C	-242.226	263.7875	0	0	0.3
T2C4=	22DMC3	R-PCES	C	252.2164	-211.812	0	0	0.3
T2C4=	CYC-C5=	R-PCES	C	154.3455	-109.203	0	0	0.3
T2C4=	CYC-C5	R-PCES	C	127.7478	-65.4159	0	0	0.3
T2C4=	CYC-C5==	R-PCES	C	43.38225	39.86431	0	0	0.3
T2C4=	IC5	R-PCES	C	240.7341	-202.894	0	0	0.3
T2C4=	NC5	R-PCES	C	241.2768	-203.439	0	0	0.3
T2C4=	23DM1B=	R-PCES	C	-458.421	541.8603	0	0	0.3
T2C4=	23DM2B=	R-PCES	C	-335.535	376.6992	0	0	0.3
T2C4=	2M1P=	R-PCES	C	-458.399	541.8268	0	0	0.3
T2C4=	2M2P=	R-PCES	C	-425.593	496.7653	0	0	0.3
T2C4=	CIS3M2P=	R-PCES	C	-425.593	496.7653	0	0	0.3
T2C4=	T-3M2P=	R-PCES	C	-425.593	496.7653	0	0	0.3
T2C4=	2E1B=	R-PCES	C	-458.399	541.8268	0	0	0.3
T2C4=	1MCYCC5=	R-PCES	C	273.1333	-241.459	0	0	0.3
T2C4=	1-C6=	R-PCES	C	-448.609	528.2106	0	0	0.3
T2C4=	3M1P=	R-PCES	C	-447.126	526.1584	0	0	0.3
T2C4=	3MCYCC5=	R-PCES	C	263.8161	-213.418	0	0	0.3
T2C4=	4M1P=	R-PCES	C	-447.126	526.1584	0	0	0.3
T2C4=	4M2TP=	R-PCES	C	-431.307	504.5257	0	0	0.3
T2C4=	C2C6=	R-PCES	C	244.745	-213.291	0	0	0.3
T2C4=	C3C6=	R-PCES	C	-432.77	506.5277	0	0	0.3
T2C4=	CYCLC6=	R-PCES	C	264.264	-214.614	0	0	0.3
T2C4=	T2C6=	R-PCES	C	-432.77	506.5277	0	0	0.3
T2C4=	T3C6=	R-PCES	C	-432.77	506.5277	0	0	0.3
T2C4=	33DM1B=	R-PCES	C	-465.636	551.9363	0	0	0.3
T2C4=	22DMB	R-PCES	C	-298.473	331.3172	0	0	0.3
T2C4=	23DMB	R-PCES	C	-279.158	308.1811	0	0	0.3
T2C4=	3MC5	R-PCES	C	-281.415	310.948	0	0	0.3
T2C4=	MCYCLC5	R-PCES	C	252.3387	-188.057	0	0	0.3
T2C4=	CYCLC6	R-PCES	C	252.2814	-188.767	0	0	0.3
T2C4=	2MP	R-PCES	C	-281.415	310.948	0	0	0.3
T2C4=	NC6	R-PCES	C	-283.559	313.5785	0	0	0.3
T2C4=	NC7	R-PCES	C	-515.094	624.0172	0	0	0.3
T2C4=	ETOH	NISTV110 NIST-RK	C	3623.28	-44.4114	-5.68008	-0.00055	0.193698
T2C4=	ETBE	R-PCES	C	456.0015	-366.903	0	0	0.3
T2C4=	TAE	R-PCES	C	467.8297	-400.934	0	0	0.3
T2C4=	THEE	R-PCES	C	-666.793	852.4061	0	0	0.3
T2C4=	DEE	R-PCES	C	323.3222	-186.706	0	0	0.3
T2C4=	TAA	R-PCES	C	1398.677	-277.688	0	0	0.3
T2C4=	WATER	R-PCES	C	1790.395	3178.121	0	0	0.3
1-C4=	IC4	R-PCES	C	83.77165	-28.5548	0	0	0.3
1-C4=	3M12B==	R-PCES	C	-255.132	279.1162	0	0	0.3
1-C4=	T13P==	R-PCES	C	248.89	-213.897	0	0	0.3
1-C4=	14P==	R-PCES	C	243.0981	-197.056	0	0	0.3
1-C4=	22DMC3	R-PCES	C	223.7034	-163.462	0	0	0.3
1-C4=	CYC-C5==	R-PCES	C	52.86046	11.23102	0	0	0.3
1-C4=	1MCYCC5=	R-PCES	C	252.2564	-214.779	0	0	0.3
1-C4=	1-C6=	NISTV110 NIST-RK	C	0	0	1.731687	-1.08686	0.5
1-C4=	3M1P=	R-PCES	C	-419.386	488.4148	0	0	0.3

1-C4=	3MCYCC5=	R-PCES	C	253.6994	-199.307	0	0	0.3
1-C4=	4M1P=	R-PCES	C	-419.386	488.4148	0	0	0.3
1-C4=	4M2TP=	R-PCES	C	-365.742	417.625	0	0	0.3
1-C4=	C2C6=	R-PCES	C	229.6887	-196.683	0	0	0.3
1-C4=	C3C6=	R-PCES	C	-367.355	419.7284	0	0	0.3
1-C4=	CYCLC6=	R-PCES	C	254.0508	-200.409	0	0	0.3
1-C4=	T2C6=	R-PCES	C	-367.355	419.7284	0	0	0.3
1-C4=	T3C6=	R-PCES	C	-367.355	419.7284	0	0	0.3
1-C4=	33DM1B=	R-PCES	C	-435.876	510.85	0	0	0.3
1-C4=	22DMB	R-PCES	C	294.6568	-245.91	0	0	0.3
1-C4=	23DMB	R-PCES	C	281.4846	-233.915	0	0	0.3
1-C4=	3MC5	R-PCES	C	281.908	-234.429	0	0	0.3
1-C4=	MCYCLC5	R-PCES	C	224.0777	-140.193	0	0	0.3
1-C4=	CYCLC6	NISTV110 NIST-RK	C	0	0	0.311024	0.208909	0.5
1-C4=	2MP	R-PCES	C	281.908	-234.429	0	0	0.3
IC4=	IC4	NISTV110 NIST-RK	C	-16.2678	105.6945	0.19572	-0.37805	0.5
IC4=	NC4	NISTV110 NIST-RK	C	10.69292	79.48562	-0.53279	0.415269	0.5
IC4=	3M12B==	R-PCES	C	7.610533	-11.25	0	0	0.3
IC4=	T13P==	R-PCES	C	205.3429	-151.11	0	0	0.3
IC4=	14P==	R-PCES	C	208.5805	-136.596	0	0	0.3
IC4=	22DMC3	R-PCES	C	220.1362	-174.821	0	0	0.3
IC4=	CYC-C5==	R-PCES	C	12.75072	117.3595	0	0	0.3
IC4=	1MCYCC5=	R-PCES	C	253.9306	-193.006	0	0	0.3
IC4=	3M1P=	R-PCES	C	95.72831	-106.542	0	0	0.3
IC4=	3MCYCC5=	R-PCES	C	257.7299	-161.805	0	0	0.3
IC4=	4M1P=	R-PCES	C	95.72831	-106.542	0	0	0.3
IC4=	4M2TP=	R-PCES	C	8.024588	-19.4325	0	0	0.3
IC4=	C2C6=	R-PCES	C	192.071	-142.321	0	0	0.3
IC4=	C3C6=	R-PCES	C	24.82398	-36.4919	0	0	0.3
IC4=	CYCLC6=	R-PCES	C	257.7498	-163.071	0	0	0.3
IC4=	T2C6=	R-PCES	C	24.82398	-36.4919	0	0	0.3
IC4=	T3C6=	R-PCES	C	24.82398	-36.4919	0	0	0.3
IC4=	33DM1B=	R-PCES	C	-385.697	442.8943	0	0	0.3
IC4=	22DMB	R-PCES	C	286.164	-248.414	0	0	0.3
IC4=	23DMB	R-PCES	C	293.7788	-243.343	0	0	0.3
IC4=	3MC5	R-PCES	C	293.4218	-243.614	0	0	0.3
IC4=	MCYCLC5	R-PCES	C	265.724	-147.98	0	0	0.3
IC4=	CYCLC6	R-PCES	C	265.2779	-148.761	0	0	0.3
IC4=	2MP	R-PCES	C	293.4218	-243.614	0	0	0.3
IC4=	ETOH	NISTV110 NIST-RK	C	-519.755	-8724.25	5.66951	28.84435	0.48094
IC4	NC4	R-PCES	C	255.9962	-228.071	0	0	0.3
IC4	2M1B=	R-PCES	C	251.9484	-200.559	0	0	0.3
IC4	2M2B=	R-PCES	C	252.5999	-215.398	0	0	0.3
IC4	3M1B=	R-PCES	C	238.5333	-176.814	0	0	0.3
IC4	3M12B==	R-PCES	C	266.4827	-180.696	0	0	0.3
IC4	2M13B==	R-PCES	C	304.1583	-136.222	0	0	0.3
IC4	T13P==	R-PCES	C	261.236	-106.996	0	0	0.3
IC4	14P==	R-PCES	C	302.1295	-104.385	0	0	0.3
IC4	1-C5=	R-PCES	C	239.3776	-177.747	0	0	0.3
IC4	CIS-2C5=	R-PCES	C	238.3961	-194.895	0	0	0.3
IC4	T-2C5=	R-PCES	C	238.3961	-194.895	0	0	0.3

IC4	22DMC3	R-PCES	C	-243.272	264.9864	0	0	0.3
IC4	CYC-C5=	R-PCES	C	51.53446	24.20947	0	0	0.3
IC4	CYC-C5	R-PCES	C	159.9217	-117.383	0	0	0.3
IC4	CYC-C5==	R-PCES	C	39.63519	151.8612	0	0	0.3
IC4	IC5	NISTV110 NIST-RK	C	-437.14	353.0835	0.110944	0.513276	0.1
IC4	NC5	R-PCES	C	-235.927	256.3011	0	0	0.3
IC4	23DM1B=	R-PCES	C	266.8462	-237.669	0	0	0.3
IC4	23DM2B=	R-PCES	C	-282.683	310.8035	0	0	0.3
IC4	2M1P=	R-PCES	C	267.298	-238.067	0	0	0.3
IC4	2M2P=	R-PCES	C	121.5147	-129.141	0	0	0.3
IC4	CIS3M2P=	R-PCES	C	121.5147	-129.141	0	0	0.3
IC4	T-3M2P=	R-PCES	C	121.5147	-129.141	0	0	0.3
IC4	2E1B=	R-PCES	C	267.298	-238.067	0	0	0.3
IC4	1MCYCC5=	R-PCES	C	237.2714	-192.528	0	0	0.3
IC4	1-C6=	R-PCES	C	317.4479	-263.277	0	0	0.3
IC4	3M1P=	R-PCES	C	317.067	-262.685	0	0	0.3
IC4	3MCYCC5=	R-PCES	C	209.4808	-133.456	0	0	0.3
IC4	4M1P=	R-PCES	C	317.067	-262.685	0	0	0.3
IC4	4M2TP=	R-PCES	C	237.4846	-214.543	0	0	0.3
IC4	C2C6=	R-PCES	C	166.1531	-116.352	0	0	0.3
IC4	C3C6=	R-PCES	C	237.3219	-214.707	0	0	0.3
IC4	CYCLC6=	R-PCES	C	210.2238	-135.056	0	0	0.3
IC4	T2C6=	R-PCES	C	237.3219	-214.707	0	0	0.3
IC4	T3C6=	R-PCES	C	237.3219	-214.707	0	0	0.3
IC4	33DM1B=	R-PCES	C	324.5189	-272.796	0	0	0.3
IC4	22DMB	R-PCES	C	-438.936	514.8606	0	0	0.3
IC4	23DMB	R-PCES	C	-418.339	486.7808	0	0	0.3
IC4	3MC5	R-PCES	C	-419.9	488.8946	0	0	0.3
IC4	MCYCLC5	R-PCES	C	257.7764	-209.483	0	0	0.3
IC4	CYCLC6	R-PCES	C	258.3352	-210.724	0	0	0.3
IC4	2MP	R-PCES	C	-419.9	488.8946	0	0	0.3
IC4	NC6	R-PCES	C	-421.41	490.9418	0	0	0.3
IC4	NC7	R-PCES	C	-575.364	712.7147	0	0	0.3
IC4	ETOH	NISTV110 NIST-IG	C	100.2194	570.9393	3.818225	0.198797	0.419155
IC4	ETBE	R-PCES	C	459.8544	-334.156	0	0	0.3
IC4	TAAE	R-PCES	C	498.8199	-388.304	0	0	0.3
IC4	THEE	R-PCES	C	43.77863	-93.0161	0	0	0.3
IC4	DEE	NISTV110 NIST-RK	C	4.842413	264.5891	-1.12097	0.862189	0.125726
IC4	TAA	R-PCES	C	1898.352	-297.747	0	0	0.3
IC4	WATER	NISTV110 NIST-RK	C	3685.817	-2747.95	-3.49683	21.28521	0.3
NC4	3M12B==	R-PCES	C	265.5781	-179.972	0	0	0.3
NC4	T13P==	R-PCES	C	259.8902	-105.555	0	0	0.3
NC4	14P==	R-PCES	C	300.7851	-102.938	0	0	0.3
NC4	22DMC3	R-PCES	C	-243.834	265.6547	0	0	0.3
NC4	CYC-C5==	R-PCES	C	38.6736	154.1538	0	0	0.3
NC4	1MCYCC5=	R-PCES	C	236.2091	-191.002	0	0	0.3
NC4	3M1P=	R-PCES	C	316.4899	-261.875	0	0	0.3
NC4	3MCYCC5=	R-PCES	C	208.6502	-131.669	0	0	0.3
NC4	4M1P=	R-PCES	C	316.4899	-261.875	0	0	0.3
NC4	4M2TP=	R-PCES	C	237.588	-214.248	0	0	0.3
NC4	C2C6=	R-PCES	C	164.4891	-114.329	0	0	0.3

NC4	C3C6=	R-PCES	C	237.4115	-214.41	0	0	0.3
NC4	CYCLC6=	R-PCES	C	209.3816	-133.271	0	0	0.3
NC4	T2C6=	R-PCES	C	237.4115	-214.41	0	0	0.3
NC4	T3C6=	R-PCES	C	237.4115	-214.41	0	0	0.3
NC4	33DM1B=	R-PCES	C	323.9497	-272.217	0	0	0.3
NC4	22DMB	R-PCES	C	-438.176	513.817	0	0	0.3
NC4	23DMB	R-PCES	C	-416.061	483.7004	0	0	0.3
NC4	3MC5	R-PCES	C	-417.691	485.904	0	0	0.3
NC4	MCYCLC5	R-PCES	C	257.1085	-207.971	0	0	0.3
NC4	2MP	R-PCES	C	-417.691	485.904	0	0	0.3
NC4	NC7	NISTV110 NIST-RK	C	1255.396	-406.845	-1.33115	-0.10086	0.5
NC4	ETOH	NISTV110 NIST-RK	C	3944.89	821.5404	-7.50667	-0.27944	0.461491
2M1B=	3M12B==	R-PCES	C	225.707	-196.83	0	0	0.3
2M1B=	T13P==	R-PCES	C	90.23994	-41.5861	0	0	0.3
2M1B=	14P==	R-PCES	C	73.85553	-2.47902	0	0	0.3
2M1B=	22DMC3	R-PCES	C	137.5347	-99.927	0	0	0.3
2M1B=	CYC-C5==	R-PCES	C	-157.007	293.0054	0	0	0.3
2M1B=	1MCYCC5=	R-PCES	C	153.5699	-111.531	0	0	0.3
2M1B=	3M1P=	R-PCES	C	253.997	-222.532	0	0	0.3
2M1B=	3MCYCC5=	R-PCES	C	100.52	-29.6116	0	0	0.3
2M1B=	4M1P=	R-PCES	C	253.997	-222.532	0	0	0.3
2M1B=	4M2TP=	R-PCES	C	250.6028	-218.594	0	0	0.3
2M1B=	C2C6=	R-PCES	C	129.8522	-100.362	0	0	0.3
2M1B=	C3C6=	R-PCES	C	251.4214	-219.653	0	0	0.3
2M1B=	CYCLC6=	R-PCES	C	101.9426	-32.1691	0	0	0.3
2M1B=	T2C6=	R-PCES	C	251.4214	-219.653	0	0	0.3
2M1B=	T3C6=	R-PCES	C	251.4214	-219.653	0	0	0.3
2M1B=	33DM1B=	R-PCES	C	-154.722	163.0186	0	0	0.3
2M1B=	22DMB	R-PCES	C	215.1699	-173.248	0	0	0.3
2M1B=	23DMB	R-PCES	C	204.573	-157.204	0	0	0.3
2M1B=	3MC5	R-PCES	C	205.0762	-158.017	0	0	0.3
2M1B=	MCYCLC5	R-PCES	C	99.79324	-7.1404	0	0	0.3
2M1B=	CYCLC6	R-PCES	C	100.1569	-8.59174	0	0	0.3
2M1B=	2MP	R-PCES	C	205.0762	-158.017	0	0	0.3
2M1B=	TAEE	NISTV110 NIST-RK	C	3758.39	-557.609	-10.288	0.889584	0.5
2M2B=	3M12B==	R-PCES	C	193.1703	-159.04	0	0	0.3
2M2B=	T13P==	R-PCES	C	74.3747	-1.86799	0	0	0.3
2M2B=	14P==	R-PCES	C	82.16797	20.08166	0	0	0.3
2M2B=	22DMC3	R-PCES	C	198.5758	-168.125	0	0	0.3
2M2B=	1MCYCC5=	R-PCES	C	163.532	-123.202	0	0	0.3
2M2B=	3M1P=	R-PCES	C	247.822	-214.221	0	0	0.3
2M2B=	3MCYCC5=	R-PCES	C	99.22817	-27.5133	0	0	0.3
2M2B=	4M1P=	R-PCES	C	247.822	-214.221	0	0	0.3
2M2B=	4M2TP=	R-PCES	C	254.4411	-223.13	0	0	0.3
2M2B=	C2C6=	R-PCES	C	118.4181	-87.781	0	0	0.3
2M2B=	C3C6=	R-PCES	C	255.291	-224.22	0	0	0.3
2M2B=	CYCLC6=	R-PCES	C	100.645	-30.0833	0	0	0.3
2M2B=	T2C6=	R-PCES	C	255.291	-224.22	0	0	0.3
2M2B=	T3C6=	R-PCES	C	255.291	-224.22	0	0	0.3
2M2B=	33DM1B=	R-PCES	C	119.2112	-113.244	0	0	0.3
2M2B=	22DMB	R-PCES	C	250.0447	-218.278	0	0	0.3

2M2B=	23DMB	R-PCES	C	239.5571	-202.812	0	0	0.3
2M2B=	3MC5	R-PCES	C	240.0879	-203.623	0	0	0.3
2M2B=	MCYCLC5	R-PCES	C	127.9993	-50.919	0	0	0.3
2M2B=	CYCLC6	R-PCES	C	128.7606	-52.6976	0	0	0.3
2M2B=	2MP	R-PCES	C	240.0879	-203.623	0	0	0.3
2M2B=	TAA	NISTV110 NIST-RK	C	0	0	4.495466	-0.33582	0.5
3M1B=	3M12B==	R-PCES	C	236.8322	-208.393	0	0	0.3
3M1B=	T13P==	R-PCES	C	166.2661	-131.748	0	0	0.3
3M1B=	14P==	R-PCES	C	133.5023	-85.0565	0	0	0.3
3M1B=	22DMC3	R-PCES	C	114.6985	-61.0688	0	0	0.3
3M1B=	CYC-C5==	R-PCES	C	-90.5319	150.9813	0	0	0.3
3M1B=	1MCYCC5=	R-PCES	C	197.4279	-166.248	0	0	0.3
3M1B=	3M1P=	R-PCES	C	-199.075	213.4274	0	0	0.3
3M1B=	3MCYCC5=	R-PCES	C	156.6644	-115.591	0	0	0.3
3M1B=	4M1P=	R-PCES	C	-199.075	213.4274	0	0	0.3
3M1B=	4M2TP=	R-PCES	C	-92.7002	95.53489	0	0	0.3
3M1B=	C2C6=	R-PCES	C	221.5887	-195.223	0	0	0.3
3M1B=	C3C6=	R-PCES	C	-95.8591	98.92287	0	0	0.3
3M1B=	CYCLC6=	R-PCES	C	158.6337	-118.067	0	0	0.3
3M1B=	T2C6=	R-PCES	C	-95.8591	98.92287	0	0	0.3
3M1B=	T3C6=	R-PCES	C	-95.8591	98.92287	0	0	0.3
3M1B=	33DM1B=	R-PCES	C	-195.205	208.9061	0	0	0.3
3M1B=	22DMB	R-PCES	C	213.8456	-158.86	0	0	0.3
3M1B=	23DMB	R-PCES	C	199.4389	-148.106	0	0	0.3
3M1B=	3MC5	R-PCES	C	200.0892	-148.705	0	0	0.3
3M1B=	MCYCLC5	R-PCES	C	87.66723	-17.2844	0	0	0.3
3M1B=	CYCLC6	R-PCES	C	88.32758	-18.6162	0	0	0.3
3M1B=	2MP	R-PCES	C	200.0892	-148.705	0	0	0.3
3M12B==	2M13B==	R-PCES	C	198.152	-167.764	0	0	0.3
3M12B==	T13P==	R-PCES	C	179.5399	-150.92	0	0	0.3
3M12B==	14P==	R-PCES	C	136.7981	-100.332	0	0	0.3
3M12B==	1-C5=	R-PCES	C	234.8103	-207.008	0	0	0.3
3M12B==	CIS-2C5=	R-PCES	C	197.512	-169.758	0	0	0.3
3M12B==	T-2C5=	R-PCES	C	197.512	-169.758	0	0	0.3
3M12B==	22DMC3	R-PCES	C	55.47014	14.17551	0	0	0.3
3M12B==	CYC-C5=	R-PCES	C	-14.8653	62.17263	0	0	0.3
3M12B==	CYC-C5	R-PCES	C	-101.487	222.0697	0	0	0.3
3M12B==	CYC-C5==	R-PCES	C	-127.448	206.4442	0	0	0.3
3M12B==	IC5	R-PCES	C	36.93535	33.86664	0	0	0.3
3M12B==	NC5	R-PCES	C	37.83852	32.79304	0	0	0.3
3M12B==	23DM1B=	R-PCES	C	249.1149	-219.025	0	0	0.3
3M12B==	23DM2B=	R-PCES	C	208.012	-158.373	0	0	0.3
3M12B==	2M1P=	R-PCES	C	249.2974	-219.179	0	0	0.3
3M12B==	2M2P=	R-PCES	C	218.0957	-181.791	0	0	0.3
3M12B==	CIS3M2P=	R-PCES	C	218.0957	-181.791	0	0	0.3
3M12B==	T-3M2P=	R-PCES	C	218.0957	-181.791	0	0	0.3
3M12B==	2E1B=	R-PCES	C	249.2974	-219.179	0	0	0.3
3M12B==	1MCYCC5=	R-PCES	C	123.9351	-79.7839	0	0	0.3
3M12B==	1-C6=	R-PCES	C	251.5339	-221.183	0	0	0.3
3M12B==	3M1P=	R-PCES	C	250.9521	-220.439	0	0	0.3
3M12B==	3MCYCC5=	R-PCES	C	100.1519	-35.449	0	0	0.3

3M12B==	4M1P=	R-PCES	C	250.9521	-220.439	0	0	0.3
3M12B==	4M2TP=	R-PCES	C	225.2775	-190.915	0	0	0.3
3M12B==	C2C6=	R-PCES	C	133.3611	-105.276	0	0	0.3
3M12B==	C3C6=	R-PCES	C	225.8525	-191.657	0	0	0.3
3M12B==	CYCLC6=	R-PCES	C	101.4906	-37.7432	0	0	0.3
3M12B==	T2C6=	R-PCES	C	225.8525	-191.657	0	0	0.3
3M12B==	T3C6=	R-PCES	C	225.8525	-191.657	0	0	0.3
3M12B==	33DM1B=	R-PCES	C	74.51412	-72.7643	0	0	0.3
3M12B==	22DMB	R-PCES	C	170.8558	-99.3746	0	0	0.3
3M12B==	23DMB	R-PCES	C	157.2214	-83.2317	0	0	0.3
3M12B==	3MC5	R-PCES	C	157.7974	-84.0132	0	0	0.3
3M12B==	MCYCLC5	R-PCES	C	57.28544	58.31277	0	0	0.3
3M12B==	CYCLC6	R-PCES	C	57.28599	57.3307	0	0	0.3
3M12B==	2MP	R-PCES	C	157.7974	-84.0132	0	0	0.3
3M12B==	NC6	R-PCES	C	158.3815	-84.7937	0	0	0.3
3M12B==	NC7	R-PCES	C	252.3507	-178.21	0	0	0.3
3M12B==	ETOH	R-PCES	C	999.0328	567.2702	0	0	0.3
3M12B==	ETBE	R-PCES	C	337.4963	-225.515	0	0	0.3
3M12B==	TAAE	R-PCES	C	400.1359	-288.8	0	0	0.3
3M12B==	THEE	R-PCES	C	417.2387	-334.034	0	0	0.3
3M12B==	DEE	R-PCES	C	122.466	4.24523	0	0	0.3
3M12B==	TAA	R-PCES	C	1097.669	-43.7676	0	0	0.3
3M12B==	WATER	R-PCES	C	1565.791	3955.914	0	0	0.3
2M13B==	14P==	R-PCES	C	217.6499	-189.361	0	0	0.3
2M13B==	22DMC3	R-PCES	C	43.4958	110.4942	0	0	0.3
2M13B==	1MCYCC5=	R-PCES	C	57.92553	36.58014	0	0	0.3
2M13B==	3M1P=	R-PCES	C	196.2016	-144.257	0	0	0.3
2M13B==	3MCYCC5=	R-PCES	C	81.79792	29.04205	0	0	0.3
2M13B==	4M1P=	R-PCES	C	196.2016	-144.257	0	0	0.3
2M13B==	4M2TP=	R-PCES	C	165.0809	-96.1366	0	0	0.3
2M13B==	C2C6=	R-PCES	C	3.687828	60.27967	0	0	0.3
2M13B==	C3C6=	R-PCES	C	165.4444	-96.7807	0	0	0.3
2M13B==	CYCLC6=	R-PCES	C	81.72846	28.01655	0	0	0.3
2M13B==	T2C6=	R-PCES	C	165.4444	-96.7807	0	0	0.3
2M13B==	T3C6=	R-PCES	C	165.4444	-96.7807	0	0	0.3
2M13B==	33DM1B=	R-PCES	C	203.477	-155.924	0	0	0.3
2M13B==	22DMB	R-PCES	C	179.4951	-26.4517	0	0	0.3
2M13B==	23DMB	R-PCES	C	167.0444	-9.42892	0	0	0.3
2M13B==	3MC5	R-PCES	C	167.5382	-10.2126	0	0	0.3
2M13B==	MCYCLC5	R-PCES	C	78.59228	127.6282	0	0	0.3
2M13B==	2MP	R-PCES	C	167.5382	-10.2126	0	0	0.3
T13P==	14P==	R-PCES	C	247.1293	-219.019	0	0	0.3
T13P==	1-C5=	R-PCES	C	166.8803	-132.145	0	0	0.3
T13P==	CIS-2C5=	R-PCES	C	105.9798	-58.8403	0	0	0.3
T13P==	T-2C5=	R-PCES	C	105.9798	-58.8403	0	0	0.3
T13P==	22DMC3	R-PCES	C	89.44678	60.54162	0	0	0.3
T13P==	CYC-C5=	R-PCES	C	-15.39	67.47558	0	0	0.3
T13P==	CYC-C5	R-PCES	C	-92.8546	264.7801	0	0	0.3
T13P==	CYC-C5==	R-PCES	C	71.22234	-44.561	0	0	0.3
T13P==	IC5	R-PCES	C	59.34525	84.16603	0	0	0.3
T13P==	NC5	R-PCES	C	60.66348	82.98633	0	0	0.3

T13P==	23DM1B=	R-PCES	C	224.7425	-164.2	0	0	0.3
T13P==	23DM2B=	R-PCES	C	238.1595	-119.583	0	0	0.3
T13P==	2M1P=	R-PCES	C	225.5164	-164.55	0	0	0.3
T13P==	2M2P=	R-PCES	C	205.9039	-124.751	0	0	0.3
T13P==	CIS3M2P=	R-PCES	C	205.9039	-124.751	0	0	0.3
T13P==	T-3M2P=	R-PCES	C	205.9039	-124.751	0	0	0.3
T13P==	2E1B=	R-PCES	C	225.5164	-164.55	0	0	0.3
T13P==	1MCYCC5=	R-PCES	C	79.94485	-13.1569	0	0	0.3
T13P==	1-C6=	R-PCES	C	222.0497	-179.266	0	0	0.3
T13P==	3M1P=	R-PCES	C	221.5952	-178.909	0	0	0.3
T13P==	3MCYCC5=	R-PCES	C	93.57537	-24.2022	0	0	0.3
T13P==	4M1P=	R-PCES	C	221.5952	-178.909	0	0	0.3
T13P==	4M2TP=	R-PCES	C	192.4158	-134.528	0	0	0.3
T13P==	C2C6=	R-PCES	C	59.6561	-18.52	0	0	0.3
T13P==	C3C6=	R-PCES	C	193.0959	-135.081	0	0	0.3
T13P==	CYCLC6=	R-PCES	C	94.09266	-25.3619	0	0	0.3
T13P==	T2C6=	R-PCES	C	193.0959	-135.081	0	0	0.3
T13P==	T3C6=	R-PCES	C	193.0959	-135.081	0	0	0.3
T13P==	33DM1B=	R-PCES	C	231.4495	-184.317	0	0	0.3
T13P==	22DMB	R-PCES	C	221.4242	-72.7777	0	0	0.3
T13P==	23DMB	R-PCES	C	194.4798	-52.3194	0	0	0.3
T13P==	3MC5	R-PCES	C	195.5831	-53.2743	0	0	0.3
T13P==	MCYCLC5	R-PCES	C	64.6618	96.11993	0	0	0.3
T13P==	CYCLC6	R-PCES	C	64.83708	95.31395	0	0	0.3
T13P==	2MP	R-PCES	C	195.5831	-53.2743	0	0	0.3
T13P==	NC6	R-PCES	C	196.6967	-54.2304	0	0	0.3
T13P==	NC7	R-PCES	C	304.4494	-161.365	0	0	0.3
T13P==	ETOH	R-PCES	C	878.2219	674.9813	0	0	0.3
T13P==	ETBE	R-PCES	C	365.4626	-215.594	0	0	0.3
T13P==	TAE	R-PCES	C	452.4796	-282.839	0	0	0.3
T13P==	THEE	R-PCES	C	445.0519	-329.762	0	0	0.3
T13P==	DEE	R-PCES	C	152.1035	4.543588	0	0	0.3
T13P==	TAA	R-PCES	C	969.7138	28.03711	0	0	0.3
T13P==	WATER	R-PCES	C	1344.877	3907.963	0	0	0.3
14P==	1-C5=	R-PCES	C	109.2587	-63.1995	0	0	0.3
14P==	CIS-2C5=	R-PCES	C	53.09972	15.59163	0	0	0.3
14P==	T-2C5=	R-PCES	C	53.09972	15.59163	0	0	0.3
14P==	22DMC3	R-PCES	C	86.30015	107.7893	0	0	0.3
14P==	CYC-C5=	R-PCES	C	-75.3071	152.1196	0	0	0.3
14P==	CYC-C5	R-PCES	C	-97.2265	313.7811	0	0	0.3
14P==	CYC-C5==	R-PCES	C	72.63804	-46.2227	0	0	0.3
14P==	IC5	R-PCES	C	55.60612	132.1452	0	0	0.3
14P==	NC5	R-PCES	C	56.94365	130.9399	0	0	0.3
14P==	23DM1B=	R-PCES	C	203.5256	-120.43	0	0	0.3
14P==	23DM2B=	R-PCES	C	232.518	-79.618	0	0	0.3
14P==	2M1P=	R-PCES	C	204.6083	-121.025	0	0	0.3
14P==	2M2P=	R-PCES	C	190.3666	-79.9714	0	0	0.3
14P==	CIS3M2P=	R-PCES	C	190.3666	-79.9714	0	0	0.3
14P==	T-3M2P=	R-PCES	C	190.3666	-79.9714	0	0	0.3
14P==	2E1B=	R-PCES	C	204.6083	-121.025	0	0	0.3
14P==	1MCYCC5=	R-PCES	C	42.41687	52.22505	0	0	0.3

14P==	1-C6=	R-PCES	C	190.1728	-130.653	0	0	0.3
14P==	3M1P=	R-PCES	C	189.504	-130.133	0	0	0.3
14P==	3MCYCC5=	R-PCES	C	55.28204	36.55121	0	0	0.3
14P==	4M1P=	R-PCES	C	189.504	-130.133	0	0	0.3
14P==	4M2TP=	R-PCES	C	164.9754	-83.3932	0	0	0.3
14P==	C2C6=	R-PCES	C	-8.87628	71.8687	0	0	0.3
14P==	C3C6=	R-PCES	C	165.8547	-84.1119	0	0	0.3
14P==	CYCLC6=	R-PCES	C	55.50563	35.67391	0	0	0.3
14P==	T2C6=	R-PCES	C	165.8547	-84.1119	0	0	0.3
14P==	T3C6=	R-PCES	C	165.8547	-84.1119	0	0	0.3
14P==	33DM1B=	R-PCES	C	204.9503	-139.804	0	0	0.3
14P==	22DMB	R-PCES	C	222.1094	-29.1366	0	0	0.3
14P==	23DMB	R-PCES	C	194.3701	-8.01075	0	0	0.3
14P==	3MC5	R-PCES	C	195.513	-8.9992	0	0	0.3
14P==	MCYCLC5	R-PCES	C	59.69786	144.8959	0	0	0.3
14P==	CYCLC6	R-PCES	C	59.91456	144.0575	0	0	0.3
14P==	2MP	R-PCES	C	195.513	-8.9992	0	0	0.3
14P==	NC6	R-PCES	C	196.6663	-9.98853	0	0	0.3
14P==	NC7	R-PCES	C	312.1809	-122.857	0	0	0.3
14P==	ETOH	R-PCES	C	810.1011	763.6521	0	0	0.3
14P==	ETBE	R-PCES	C	349.3012	-176.698	0	0	0.3
14P==	TAAE	R-PCES	C	447.8105	-250.298	0	0	0.3
14P==	THEE	R-PCES	C	450.7164	-302.372	0	0	0.3
14P==	DEE	R-PCES	C	125.2284	49.92116	0	0	0.3
14P==	TAA	R-PCES	C	896.9712	96.24017	0	0	0.3
1-C5=	22DMC3	R-PCES	C	114.237	-61.0104	0	0	0.3
1-C5=	CYC-C5==	R-PCES	C	-93.7551	155.691	0	0	0.3
1-C5=	IC5	NISTV110 NIST-RK	C	0	0	0.932077	-0.6597	0.5
1-C5=	1MCYCC5=	R-PCES	C	196.1136	-164.774	0	0	0.3
1-C5=	3M1P=	R-PCES	C	-197.253	211.334	0	0	0.3
1-C5=	3MCYCC5=	R-PCES	C	154.6862	-113.087	0	0	0.3
1-C5=	4M1P=	R-PCES	C	-197.253	211.334	0	0	0.3
1-C5=	4M2TP=	R-PCES	C	36.68307	-37.5259	0	0	0.3
1-C5=	C2C6=	R-PCES	C	219.8111	-193.49	0	0	0.3
1-C5=	C3C6=	R-PCES	C	-92.2898	95.09439	0	0	0.3
1-C5=	CYCLC6=	R-PCES	C	156.658	-115.58	0	0	0.3
1-C5=	T2C6=	R-PCES	C	-92.2898	95.09439	0	0	0.3
1-C5=	T3C6=	R-PCES	C	-92.2898	95.09439	0	0	0.3
1-C5=	33DM1B=	R-PCES	C	-196.77	210.7125	0	0	0.3
1-C5=	22DMB	R-PCES	C	213.0614	-158.413	0	0	0.3
1-C5=	23DMB	R-PCES	C	198.7543	-147.509	0	0	0.3
1-C5=	3MC5	R-PCES	C	199.4008	-148.114	0	0	0.3
1-C5=	MCYCLC5	R-PCES	C	87.12137	-16.0478	0	0	0.3
1-C5=	CYCLC6	R-PCES	C	87.77139	-17.3815	0	0	0.3
1-C5=	2MP	R-PCES	C	199.4008	-148.114	0	0	0.3
1-C5=	ETOH	NISTV110 NIST-RK	C	1766.435	521.6367	-1.65752	-0.7213	0.214391
CIS-2C5=	22DMC3	R-PCES	C	167.8686	-129.023	0	0	0.3
CIS-2C5=	CYC-C5==	R-PCES	C	-117.162	206.7448	0	0	0.3
CIS-2C5=	1MCYCC5=	R-PCES	C	222.7475	-192.675	0	0	0.3
CIS-2C5=	3M1P=	R-PCES	C	-201.877	216.6	0	0	0.3
CIS-2C5=	3MCYCC5=	R-PCES	C	162.4102	-121.934	0	0	0.3

CIS-2C5=	4M1P=	R-PCES	C	-201.877	216.6	0	0	0.3
CIS-2C5=	4M2TP=	R-PCES	C	-202.67	217.546	0	0	0.3
CIS-2C5=	C2C6=	R-PCES	C	225.3667	-198.787	0	0	0.3
CIS-2C5=	C3C6=	R-PCES	C	-204.262	219.3818	0	0	0.3
CIS-2C5=	CYCLC6=	R-PCES	C	164.5167	-124.549	0	0	0.3
CIS-2C5=	T2C6=	R-PCES	C	-204.262	219.3818	0	0	0.3
CIS-2C5=	T3C6=	R-PCES	C	-204.262	219.3818	0	0	0.3
CIS-2C5=	33DM1B=	R-PCES	C	-208.519	224.2432	0	0	0.3
CIS-2C5=	22DMB	R-PCES	C	243.1532	-204.084	0	0	0.3
CIS-2C5=	23DMB	R-PCES	C	234.5732	-197.896	0	0	0.3
CIS-2C5=	3MC5	R-PCES	C	235.0178	-198.329	0	0	0.3
CIS-2C5=	MCYCLC5	R-PCES	C	132.6214	-78.483	0	0	0.3
CIS-2C5=	CYCLC6	R-PCES	C	133.6354	-80.097	0	0	0.3
CIS-2C5=	2MP	R-PCES	C	235.0178	-198.329	0	0	0.3
T-2C5=	22DMC3	R-PCES	C	167.8686	-129.023	0	0	0.3
T-2C5=	CYC-C5==	R-PCES	C	-117.162	206.7448	0	0	0.3
T-2C5=	1MCYCC5=	R-PCES	C	222.7475	-192.675	0	0	0.3
T-2C5=	3M1P=	R-PCES	C	-201.877	216.6	0	0	0.3
T-2C5=	3MCYCC5=	R-PCES	C	162.4102	-121.934	0	0	0.3
T-2C5=	4M1P=	R-PCES	C	-201.877	216.6	0	0	0.3
T-2C5=	4M2TP=	R-PCES	C	-202.67	217.546	0	0	0.3
T-2C5=	C2C6=	R-PCES	C	225.3667	-198.787	0	0	0.3
T-2C5=	C3C6=	R-PCES	C	-204.262	219.3818	0	0	0.3
T-2C5=	CYCLC6=	R-PCES	C	164.5167	-124.549	0	0	0.3
T-2C5=	T2C6=	R-PCES	C	-204.262	219.3818	0	0	0.3
T-2C5=	T3C6=	R-PCES	C	-204.262	219.3818	0	0	0.3
T-2C5=	33DM1B=	R-PCES	C	-208.519	224.2432	0	0	0.3
T-2C5=	22DMB	R-PCES	C	243.1532	-204.084	0	0	0.3
T-2C5=	23DMB	R-PCES	C	234.5732	-197.896	0	0	0.3
T-2C5=	3MC5	R-PCES	C	235.0178	-198.329	0	0	0.3
T-2C5=	MCYCLC5	R-PCES	C	132.6214	-78.483	0	0	0.3
T-2C5=	CYCLC6	R-PCES	C	133.6354	-80.097	0	0	0.3
T-2C5=	2MP	R-PCES	C	235.0178	-198.329	0	0	0.3
22DMC3	CYC-C5=	R-PCES	C	-126.85	221.9518	0	0	0.3
22DMC3	CYC-C5	R-PCES	C	21.21927	17.85324	0	0	0.3
22DMC3	CYC-C5==	R-PCES	C	-134.545	364.9264	0	0	0.3
22DMC3	IC5	R-PCES	C	244.13	-216.247	0	0	0.3
22DMC3	23DM1B=	R-PCES	C	231.4374	-187.212	0	0	0.3
22DMC3	23DM2B=	R-PCES	C	249.2532	-217.234	0	0	0.3
22DMC3	2M1P=	R-PCES	C	231.9531	-187.726	0	0	0.3
22DMC3	2M2P=	R-PCES	C	243.1556	-209.339	0	0	0.3
22DMC3	CIS3M2P=	R-PCES	C	243.1556	-209.339	0	0	0.3
22DMC3	T-3M2P=	R-PCES	C	243.1556	-209.339	0	0	0.3
22DMC3	2E1B=	R-PCES	C	231.9531	-187.726	0	0	0.3
22DMC3	1MCYCC5=	R-PCES	C	108.6249	-64.576	0	0	0.3
22DMC3	1-C6=	R-PCES	C	204.2389	-146.604	0	0	0.3
22DMC3	3M1P=	R-PCES	C	203.2428	-145.364	0	0	0.3
22DMC3	3MCYCC5=	R-PCES	C	36.51742	51.28069	0	0	0.3
22DMC3	4M1P=	R-PCES	C	203.2428	-145.364	0	0	0.3
22DMC3	4M2TP=	R-PCES	C	210.6063	-167.737	0	0	0.3
22DMC3	C2C6=	R-PCES	C	25.05944	18.86437	0	0	0.3

22DMC3	C3C6=	R-PCES	C	211.6265	-168.953	0	0	0.3
22DMC3	CYCLC6=	R-PCES	C	37.78834	48.74654	0	0	0.3
22DMC3	T2C6=	R-PCES	C	211.6265	-168.953	0	0	0.3
22DMC3	T3C6=	R-PCES	C	211.6265	-168.953	0	0	0.3
22DMC3	33DM1B=	R-PCES	C	221.9137	-167.884	0	0	0.3
22DMC3	22DMB	R-PCES	C	-192.074	205.3638	0	0	0.3
22DMC3	23DMB	R-PCES	C	107.1134	-102.335	0	0	0.3
22DMC3	3MC5	R-PCES	C	105.1244	-100.872	0	0	0.3
22DMC3	MCYCLC5	R-PCES	C	122.9871	-68.4309	0	0	0.3
22DMC3	CYCLC6	R-PCES	C	124.7966	-71.0698	0	0	0.3
22DMC3	2MP	R-PCES	C	105.1244	-100.872	0	0	0.3
22DMC3	NC6	R-PCES	C	102.8805	-99.1678	0	0	0.3
22DMC3	NC7	R-PCES	C	-294.712	326.802	0	0	0.3
22DMC3	ETOH	R-PCES	C	1681.882	342.1462	0	0	0.3
22DMC3	ETBE	R-PCES	C	332.0069	-203.165	0	0	0.3
22DMC3	TAAE	R-PCES	C	401.804	-278.854	0	0	0.3
22DMC3	THEE	R-PCES	C	435.9295	-335.537	0	0	0.3
22DMC3	DEE	R-PCES	C	82.35929	79.27259	0	0	0.3
22DMC3	TAA	R-PCES	C	1765.119	-166.171	0	0	0.3
22DMC3	WATER	R-PCES	C	3805.859	4194.14	0	0	0.3
CYC-C5=	1MCYCC5=	R-PCES	C	268.4039	-237.205	0	0	0.3
CYC-C5=	3M1P=	R-PCES	C	244.647	-220.752	0	0	0.3
CYC-C5=	3MCYCC5=	R-PCES	C	-236.376	256.8495	0	0	0.3
CYC-C5=	4M1P=	R-PCES	C	244.647	-220.752	0	0	0.3
CYC-C5=	4M2TP=	R-PCES	C	307.4532	-266.795	0	0	0.3
CYC-C5=	C2C6=	R-PCES	C	237.0521	-206.381	0	0	0.3
CYC-C5=	C3C6=	R-PCES	C	307.9922	-266.655	0	0	0.3
CYC-C5=	CYCLC6=	R-PCES	C	-236.333	256.7961	0	0	0.3
CYC-C5=	T2C6=	R-PCES	C	307.9922	-266.655	0	0	0.3
CYC-C5=	T3C6=	R-PCES	C	307.9922	-266.655	0	0	0.3
CYC-C5=	33DM1B=	R-PCES	C	317.9606	-262.46	0	0	0.3
CYC-C5=	22DMB	R-PCES	C	378.6778	-276.996	0	0	0.3
CYC-C5=	23DMB	R-PCES	C	349.8627	-272.448	0	0	0.3
CYC-C5=	3MC5	R-PCES	C	351.0496	-272.767	0	0	0.3
CYC-C5=	MCYCLC5	R-PCES	C	242.6769	-201.397	0	0	0.3
CYC-C5=	CYCLC6	R-PCES	C	243.2973	-201.808	0	0	0.3
CYC-C5=	2MP	R-PCES	C	351.0496	-272.767	0	0	0.3
CYC-C5=	ETOH	NISTV110 NIST-RK	C	-29.8556	1200.229	0.697483	-0.76649	0.1
CYC-C5	CYC-C5==	R-PCES	C	68.84005	62.12588	0	0	0.3
CYC-C5	1MCYCC5=	R-PCES	C	248.2671	-209.148	0	0	0.3
CYC-C5	3M1P=	R-PCES	C	322.8208	-245.369	0	0	0.3
CYC-C5	3MCYCC5=	R-PCES	C	239.2241	-195.432	0	0	0.3
CYC-C5	4M1P=	R-PCES	C	322.8208	-245.369	0	0	0.3
CYC-C5	4M2TP=	R-PCES	C	299.9297	-241.933	0	0	0.3
CYC-C5	C2C6=	R-PCES	C	187.2474	-141.58	0	0	0.3
CYC-C5	C3C6=	R-PCES	C	300.2074	-241.699	0	0	0.3
CYC-C5	CYCLC6=	NISTV110 NIST-RK	C	18.25749	683.6201	-0.78691	-0.96207	0.378664
CYC-C5	T2C6=	R-PCES	C	300.2074	-241.699	0	0	0.3
CYC-C5	T3C6=	R-PCES	C	300.2074	-241.699	0	0	0.3
CYC-C5	33DM1B=	R-PCES	C	331.1318	-238.662	0	0	0.3
CYC-C5	22DMB	R-PCES	C	305.6036	-254.292	0	0	0.3

CYC-C5	3MC5	R-PCES	C	227.8769	-207.113	0	0	0.3
CYC-C5	MCYCLC5	R-PCES	C	-232.064	251.7475	0	0	0.3
CYC-C5	2MP	R-PCES	C	227.8769	-207.113	0	0	0.3
CYC-C5==	IC5	R-PCES	C	323.8694	-125.756	0	0	0.3
CYC-C5==	23DM1B=	R-PCES	C	429.4518	-283.479	0	0	0.3
CYC-C5==	23DM2B=	R-PCES	C	499.2191	-257.901	0	0	0.3
CYC-C5==	2M1P=	R-PCES	C	431.0228	-283.683	0	0	0.3
CYC-C5==	2M2P=	R-PCES	C	439.3256	-268.427	0	0	0.3
CYC-C5==	CIS3M2P=	R-PCES	C	439.3256	-268.427	0	0	0.3
CYC-C5==	T-3M2P=	R-PCES	C	439.3256	-268.427	0	0	0.3
CYC-C5==	2E1B=	R-PCES	C	431.0228	-283.683	0	0	0.3
CYC-C5==	1MCYCC5=	R-PCES	C	257.7892	-175.585	0	0	0.3
CYC-C5==	1-C6=	R-PCES	C	374.6166	-284.27	0	0	0.3
CYC-C5==	3M1P=	R-PCES	C	373.1789	-283.914	0	0	0.3
CYC-C5==	3MCYCC5=	R-PCES	C	234.5053	-184.544	0	0	0.3
CYC-C5==	4M1P=	R-PCES	C	373.1789	-283.914	0	0	0.3
CYC-C5==	4M2TP=	R-PCES	C	380.7416	-270.268	0	0	0.3
CYC-C5==	C2C6=	R-PCES	C	193.2927	-130.804	0	0	0.3
CYC-C5==	C3C6=	R-PCES	C	382.2906	-270.699	0	0	0.3
CYC-C5==	T2C6=	R-PCES	C	382.2906	-270.699	0	0	0.3
CYC-C5==	T3C6=	R-PCES	C	382.2906	-270.699	0	0	0.3
CYC-C5==	33DM1B=	R-PCES	C	406.1195	-288.812	0	0	0.3
CYC-C5==	22DMB	R-PCES	C	488.3339	-253.722	0	0	0.3
CYC-C5==	23DMB	R-PCES	C	447.076	-244.264	0	0	0.3
CYC-C5==	3MC5	R-PCES	C	448.8546	-244.848	0	0	0.3
CYC-C5==	MCYCLC5	R-PCES	C	243.4323	-109.733	0	0	0.3
CYC-C5==	2MP	R-PCES	C	448.8546	-244.848	0	0	0.3
CYC-C5==	NC7	R-PCES	C	539.6579	-335.444	0	0	0.3
CYC-C5==	ETOH	R-PCES	C	1084.315	530.465	0	0	0.3
CYC-C5==	ETBE	R-PCES	C	582.5937	-342.606	0	0	0.3
CYC-C5==	TAAE	R-PCES	C	692.2208	-392.338	0	0	0.3
CYC-C5==	THEE	R-PCES	C	630.4923	-462.919	0	0	0.3
CYC-C5==	DEE	R-PCES	C	366.4938	-134.423	0	0	0.3
CYC-C5==	TAA	R-PCES	C	1189.446	-90.6903	0	0	0.3
CYC-C5==	WATER	R-PCES	C	1481.838	3515.868	0	0	0.3
IC5	1MCYCC5=	R-PCES	C	155.4211	-120.09	0	0	0.3
IC5	3M1P=	R-PCES	C	223.8389	-169.159	0	0	0.3
IC5	3MCYCC5=	R-PCES	C	67.91052	-4.17634	0	0	0.3
IC5	4M1P=	R-PCES	C	223.8389	-169.159	0	0	0.3
IC5	4M2TP=	R-PCES	C	230.3418	-190.269	0	0	0.3
IC5	C2C6=	R-PCES	C	84.73075	-50.7722	0	0	0.3
IC5	C3C6=	R-PCES	C	230.9734	-190.943	0	0	0.3
IC5	CYCLC6=	R-PCES	C	69.8074	-6.95971	0	0	0.3
IC5	T2C6=	R-PCES	C	230.9734	-190.943	0	0	0.3
IC5	T3C6=	R-PCES	C	230.9734	-190.943	0	0	0.3
IC5	33DM1B=	R-PCES	C	235.3934	-180.471	0	0	0.3
IC5	22DMB	R-PCES	C	-201.377	216.0313	0	0	0.3
IC5	23DMB	R-PCES	C	-197.095	211.1181	0	0	0.3
IC5	3MC5	R-PCES	C	-198.786	213.0601	0	0	0.3
IC5	MCYCLC5	R-PCES	C	167.6242	-128.862	0	0	0.3
IC5	CYCLC6	R-PCES	C	169.6614	-131.342	0	0	0.3

IC5	2MP	R-PCES	C	-198.786	213.0601	0	0	0.3
IC5	ETBE	NISTV110 NIST-RK	C	-645.152	-214.003	4.531236	-0.44456	0.5
NC5	1MCYCC5=	R-PCES	C	153.5491	-118.009	0	0	0.3
NC5	3M1P=	R-PCES	C	223	-168.291	0	0	0.3
NC5	3MCYCC5=	R-PCES	C	66.16401	-1.60696	0	0	0.3
NC5	4M1P=	R-PCES	C	223	-168.291	0	0	0.3
NC5	4M2TP=	R-PCES	C	229.6357	-189.53	0	0	0.3
NC5	C2C6=	R-PCES	C	82.40816	-48.234	0	0	0.3
NC5	C3C6=	R-PCES	C	230.2856	-190.228	0	0	0.3
NC5	T2C6=	R-PCES	C	230.2856	-190.228	0	0	0.3
NC5	T3C6=	R-PCES	C	230.2856	-190.228	0	0	0.3
NC5	33DM1B=	R-PCES	C	234.8786	-180.083	0	0	0.3
NC5	22DMB	R-PCES	C	-202.39	217.1996	0	0	0.3
NC5	23DMB	R-PCES	C	-194.957	208.6663	0	0	0.3
NC5	3MC5	R-PCES	C	-196.797	210.7767	0	0	0.3
NC5	2MP	R-PCES	C	-196.797	210.7767	0	0	0.3
NC5	ETOH	R-PCES	C	1699.512	349.0738	0	0	0.3
NC5	TAA	NISTV110 NIST-RK	C	4551.665	-1397.79	-10.0853	3.847239	0.301152
23DM1B=	1MCYCC5=	R-PCES	C	139.2166	-114.378	0	0	0.3
23DM1B=	3M1P=	R-PCES	C	226.37	-198.28	0	0	0.3
23DM1B=	3MCYCC5=	R-PCES	C	-1.04518	50.7182	0	0	0.3
23DM1B=	4M1P=	R-PCES	C	226.37	-198.28	0	0	0.3
23DM1B=	4M2TP=	R-PCES	C	231.0198	-203.037	0	0	0.3
23DM1B=	C2C6=	R-PCES	C	221.092	-199.706	0	0	0.3
23DM1B=	C3C6=	R-PCES	C	232.3179	-204.352	0	0	0.3
23DM1B=	CYCLC6=	R-PCES	C	2.52118	45.89062	0	0	0.3
23DM1B=	T2C6=	R-PCES	C	232.3179	-204.352	0	0	0.3
23DM1B=	T3C6=	R-PCES	C	232.3179	-204.352	0	0	0.3
23DM1B=	33DM1B=	R-PCES	C	249.1567	-221.239	0	0	0.3
23DM1B=	22DMB	R-PCES	C	151.5579	-116.343	0	0	0.3
23DM1B=	23DMB	R-PCES	C	134.3002	-97.2053	0	0	0.3
23DM1B=	3MC5	R-PCES	C	135.2517	-98.3052	0	0	0.3
23DM1B=	MCYCLC5	R-PCES	C	-25.6296	99.53313	0	0	0.3
23DM1B=	CYCLC6	R-PCES	C	-24.2081	96.95121	0	0	0.3
23DM1B=	2MP	R-PCES	C	135.2517	-98.3052	0	0	0.3
23DM2B=	1MCYCC5=	R-PCES	C	10.42296	35.10637	0	0	0.3
23DM2B=	3M1P=	R-PCES	C	123.8508	-82.8535	0	0	0.3
23DM2B=	3MCYCC5=	R-PCES	C	-75.3063	184.4177	0	0	0.3
23DM2B=	4M1P=	R-PCES	C	123.8508	-82.8535	0	0	0.3
23DM2B=	4M2TP=	R-PCES	C	150.113	-115.748	0	0	0.3
23DM2B=	C2C6=	R-PCES	C	-36.8299	68.9932	0	0	0.3
23DM2B=	C3C6=	R-PCES	C	152.361	-118.314	0	0	0.3
23DM2B=	CYCLC6=	R-PCES	C	-74.3284	181.5962	0	0	0.3
23DM2B=	T2C6=	R-PCES	C	152.361	-118.314	0	0	0.3
23DM2B=	T3C6=	R-PCES	C	152.361	-118.314	0	0	0.3
23DM2B=	33DM1B=	R-PCES	C	168.5397	-134.917	0	0	0.3
23DM2B=	22DMB	R-PCES	C	202.9541	-172.163	0	0	0.3
23DM2B=	23DMB	R-PCES	C	167.7597	-131.349	0	0	0.3
23DM2B=	3MC5	R-PCES	C	169.379	-133.284	0	0	0.3
23DM2B=	MCYCLC5	R-PCES	C	-18.6006	111.4962	0	0	0.3
23DM2B=	CYCLC6	R-PCES	C	-17.4625	108.8342	0	0	0.3

23DM2B=	2MP	R-PCES	C	169.379	-133.284	0	0	0.3
23DM2B=	ETOH	NISTV110 NIST-RK	C	0	0	3.705372	2.525903	0.5
2M1P=	1MCYCC5=	R-PCES	C	135.9347	-110.96	0	0	0.3
2M1P=	3M1P=	R-PCES	C	224.9807	-196.865	0	0	0.3
2M1P=	3MCYCC5=	R-PCES	C	-3.97937	54.73289	0	0	0.3
2M1P=	4M1P=	R-PCES	C	224.9807	-196.865	0	0	0.3
2M1P=	4M2TP=	R-PCES	C	229.7126	-201.711	0	0	0.3
2M1P=	C2C6=	R-PCES	C	216.8156	-195.834	0	0	0.3
2M1P=	C3C6=	R-PCES	C	231.0465	-203.064	0	0	0.3
2M1P=	CYCLC6=	R-PCES	C	-0.46523	49.93135	0	0	0.3
2M1P=	T2C6=	R-PCES	C	231.0465	-203.064	0	0	0.3
2M1P=	T3C6=	R-PCES	C	231.0465	-203.064	0	0	0.3
2M1P=	33DM1B=	R-PCES	C	248.642	-220.728	0	0	0.3
2M1P=	22DMB	R-PCES	C	151.0727	-115.88	0	0	0.3
2M1P=	23DMB	R-PCES	C	133.4145	-96.1712	0	0	0.3
2M1P=	3MC5	R-PCES	C	134.3804	-97.293	0	0	0.3
2M1P=	MCYCLC5	R-PCES	C	-26.7879	101.7081	0	0	0.3
2M1P=	CYCLC6	R-PCES	C	-25.393	99.14045	0	0	0.3
2M1P=	2MP	R-PCES	C	134.3804	-97.293	0	0	0.3
2M2P=	1MCYCC5=	R-PCES	C	140.4814	-115.608	0	0	0.3
2M2P=	3M1P=	R-PCES	C	203.3569	-173.813	0	0	0.3
2M2P=	3MCYCC5=	R-PCES	C	-13.4852	67.8383	0	0	0.3
2M2P=	4M1P=	R-PCES	C	203.3569	-173.813	0	0	0.3
2M2P=	4M2TP=	R-PCES	C	226.2577	-198.171	0	0	0.3
2M2P=	C2C6=	R-PCES	C	178.8672	-160.701	0	0	0.3
2M2P=	C3C6=	R-PCES	C	227.6341	-199.571	0	0	0.3
2M2P=	CYCLC6=	R-PCES	C	-10.1925	63.1981	0	0	0.3
2M2P=	T2C6=	R-PCES	C	227.6341	-199.571	0	0	0.3
2M2P=	T3C6=	R-PCES	C	227.6341	-199.571	0	0	0.3
2M2P=	33DM1B=	R-PCES	C	227.9742	-199.121	0	0	0.3
2M2P=	22DMB	R-PCES	C	205.5072	-175.705	0	0	0.3
2M2P=	23DMB	R-PCES	C	188.7889	-157.791	0	0	0.3
2M2P=	3MC5	R-PCES	C	189.7727	-158.87	0	0	0.3
2M2P=	MCYCLC5	R-PCES	C	13.34584	44.84125	0	0	0.3
2M2P=	CYCLC6	R-PCES	C	15.52709	41.58937	0	0	0.3
2M2P=	2MP	R-PCES	C	189.7727	-158.87	0	0	0.3
2M2P=	ETOH	NISTV110 NIST-RK	C	0	0	2.372729	2.068149	0.5
CIS3M2P=	1MCYCC5=	R-PCES	C	140.4814	-115.608	0	0	0.3
CIS3M2P=	3M1P=	R-PCES	C	203.3569	-173.813	0	0	0.3
CIS3M2P=	3MCYCC5=	R-PCES	C	-13.4852	67.8383	0	0	0.3
CIS3M2P=	4M1P=	R-PCES	C	203.3569	-173.813	0	0	0.3
CIS3M2P=	4M2TP=	R-PCES	C	226.2577	-198.171	0	0	0.3
CIS3M2P=	C2C6=	R-PCES	C	178.8672	-160.701	0	0	0.3
CIS3M2P=	C3C6=	R-PCES	C	227.6341	-199.571	0	0	0.3
CIS3M2P=	CYCLC6=	R-PCES	C	-10.1925	63.1981	0	0	0.3
CIS3M2P=	T2C6=	R-PCES	C	227.6341	-199.571	0	0	0.3
CIS3M2P=	T3C6=	R-PCES	C	227.6341	-199.571	0	0	0.3
CIS3M2P=	33DM1B=	R-PCES	C	227.9742	-199.121	0	0	0.3
CIS3M2P=	22DMB	R-PCES	C	205.5072	-175.705	0	0	0.3
CIS3M2P=	23DMB	R-PCES	C	188.7889	-157.791	0	0	0.3
CIS3M2P=	3MC5	R-PCES	C	189.7727	-158.87	0	0	0.3

CIS3M2P=	MCYCLC5	R-PCES	C	13.34584	44.84125	0	0	0.3
CIS3M2P=	CYCLC6	R-PCES	C	15.52709	41.58937	0	0	0.3
CIS3M2P=	2MP	R-PCES	C	189.7727	-158.87	0	0	0.3
T-3M2P=	1MCYCC5=	R-PCES	C	140.4814	-115.608	0	0	0.3
T-3M2P=	3M1P=	R-PCES	C	203.3569	-173.813	0	0	0.3
T-3M2P=	3MCYCC5=	R-PCES	C	-13.4852	67.8383	0	0	0.3
T-3M2P=	4M1P=	R-PCES	C	203.3569	-173.813	0	0	0.3
T-3M2P=	4M2TP=	R-PCES	C	226.2577	-198.171	0	0	0.3
T-3M2P=	C2C6=	R-PCES	C	178.8672	-160.701	0	0	0.3
T-3M2P=	C3C6=	R-PCES	C	227.6341	-199.571	0	0	0.3
T-3M2P=	CYCLC6=	R-PCES	C	-10.1925	63.1981	0	0	0.3
T-3M2P=	T2C6=	R-PCES	C	227.6341	-199.571	0	0	0.3
T-3M2P=	T3C6=	R-PCES	C	227.6341	-199.571	0	0	0.3
T-3M2P=	33DM1B=	R-PCES	C	227.9742	-199.121	0	0	0.3
T-3M2P=	22DMB	R-PCES	C	205.5072	-175.705	0	0	0.3
T-3M2P=	23DMB	R-PCES	C	188.7889	-157.791	0	0	0.3
T-3M2P=	3MC5	R-PCES	C	189.7727	-158.87	0	0	0.3
T-3M2P=	MCYCLC5	R-PCES	C	13.34584	44.84125	0	0	0.3
T-3M2P=	CYCLC6	R-PCES	C	15.52709	41.58937	0	0	0.3
T-3M2P=	2MP	R-PCES	C	189.7727	-158.87	0	0	0.3
2E1B=	1MCYCC5=	R-PCES	C	135.9347	-110.96	0	0	0.3
2E1B=	3M1P=	R-PCES	C	224.9807	-196.865	0	0	0.3
2E1B=	3MCYCC5=	R-PCES	C	-3.97937	54.73289	0	0	0.3
2E1B=	4M1P=	R-PCES	C	224.9807	-196.865	0	0	0.3
2E1B=	4M2TP=	R-PCES	C	229.7126	-201.711	0	0	0.3
2E1B=	C2C6=	R-PCES	C	216.8156	-195.834	0	0	0.3
2E1B=	C3C6=	R-PCES	C	231.0465	-203.064	0	0	0.3
2E1B=	CYCLC6=	R-PCES	C	-0.46523	49.93135	0	0	0.3
2E1B=	T2C6=	R-PCES	C	231.0465	-203.064	0	0	0.3
2E1B=	T3C6=	R-PCES	C	231.0465	-203.064	0	0	0.3
2E1B=	33DM1B=	R-PCES	C	248.642	-220.728	0	0	0.3
2E1B=	22DMB	R-PCES	C	151.0727	-115.88	0	0	0.3
2E1B=	23DMB	R-PCES	C	133.4145	-96.1712	0	0	0.3
2E1B=	3MC5	R-PCES	C	134.3804	-97.293	0	0	0.3
2E1B=	MCYCLC5	R-PCES	C	-26.7879	101.7081	0	0	0.3
2E1B=	CYCLC6	R-PCES	C	-25.393	99.14045	0	0	0.3
2E1B=	2MP	R-PCES	C	134.3804	-97.293	0	0	0.3
1MCYCC5=	1-C6=	R-PCES	C	248.9297	-217.087	0	0	0.3
1MCYCC5=	3M1P=	R-PCES	C	249.3945	-217.704	0	0	0.3
1MCYCC5=	3MCYCC5=	R-PCES	C	220.1381	-191.932	0	0	0.3
1MCYCC5=	4M1P=	R-PCES	C	249.3945	-217.704	0	0	0.3
1MCYCC5=	4M2TP=	R-PCES	C	254.2269	-224.768	0	0	0.3
1MCYCC5=	C2C6=	R-PCES	C	104.438	-100.828	0	0	0.3
1MCYCC5=	C3C6=	R-PCES	C	253.6399	-224.042	0	0	0.3
1MCYCC5=	CYCLC6=	R-PCES	C	221.8266	-193.658	0	0	0.3
1MCYCC5=	T2C6=	R-PCES	C	253.6399	-224.042	0	0	0.3
1MCYCC5=	T3C6=	R-PCES	C	253.6399	-224.042	0	0	0.3
1MCYCC5=	33DM1B=	R-PCES	C	234.4017	-197.181	0	0	0.3
1MCYCC5=	22DMB	R-PCES	C	237.4748	-188.199	0	0	0.3
1MCYCC5=	23DMB	R-PCES	C	238.7888	-199.395	0	0	0.3
1MCYCC5=	3MC5	R-PCES	C	238.808	-199.108	0	0	0.3

1MCYCC5=	MCYCLC5	R-PCES	C	181.8539	-150.425	0	0	0.3
1MCYCC5=	CYCLC6	R-PCES	C	182.8877	-151.559	0	0	0.3
1MCYCC5=	2MP	R-PCES	C	238.808	-199.108	0	0	0.3
1MCYCC5=	NC6	R-PCES	C	238.8269	-198.815	0	0	0.3
1MCYCC5=	NC7	R-PCES	C	210.7841	-193.801	0	0	0.3
1MCYCC5=	ETOH	R-PCES	C	1325.241	478.7708	0	0	0.3
1MCYCC5=	ETBE	R-PCES	C	368.3062	-234.291	0	0	0.3
1MCYCC5=	TAAE	R-PCES	C	439.3615	-282.464	0	0	0.3
1MCYCC5=	THEE	R-PCES	C	444.537	-363.461	0	0	0.3
1MCYCC5=	DEE	R-PCES	C	135.1083	15.29295	0	0	0.3
1MCYCC5=	TAA	R-PCES	C	1421.196	-99.993	0	0	0.3
1MCYCC5=	WATER	R-PCES	C	2245.254	4199.461	0	0	0.3
1-C6=	3M1P=	R-PCES	C	256.0013	-228.076	0	0	0.3
1-C6=	3MCYCC5=	R-PCES	C	117.5163	-91.4291	0	0	0.3
1-C6=	4M1P=	R-PCES	C	256.0013	-228.076	0	0	0.3
1-C6=	4M2TP=	R-PCES	C	244.9623	-217.187	0	0	0.3
1-C6=	C2C6=	R-PCES	C	290.5532	-264.809	0	0	0.3
1-C6=	C3C6=	R-PCES	C	244.9385	-217.154	0	0	0.3
1-C6=	CYCLC6=	R-PCES	C	121.6364	-95.8213	0	0	0.3
1-C6=	T2C6=	R-PCES	C	244.9385	-217.154	0	0	0.3
1-C6=	T3C6=	R-PCES	C	244.9385	-217.154	0	0	0.3
1-C6=	33DM1B=	R-PCES	C	246.5221	-218.527	0	0	0.3
1-C6=	22DMB	R-PCES	C	125.081	-77.4419	0	0	0.3
1-C6=	23DMB	R-PCES	C	117.064	-73.876	0	0	0.3
1-C6=	3MC5	R-PCES	C	117.6025	-74.3163	0	0	0.3
1-C6=	MCYCLC5	R-PCES	C	-16.09	73.10294	0	0	0.3
1-C6=	CYCLC6	NISTV110 NIST-RK	C	-536.751	831.9355	1.769432	-2.47686	0.499984
1-C6=	2MP	R-PCES	C	117.6025	-74.3163	0	0	0.3
1-C6=	NC7	R-PCES	C	196.7891	-149.543	0	0	0.3
1-C6=	ETBE	NISTV110 NIST-RK	C	890.6437	-945.576	-1.56753	1.873287	0.10305
3M1P=	3MCYCC5=	R-PCES	C	121.0358	-95.1829	0	0	0.3
3M1P=	4M1P=	R-PCES	C	256.0197	-228.095	0	0	0.3
3M1P=	4M2TP=	R-PCES	C	244.9279	-217.144	0	0	0.3
3M1P=	C2C6=	R-PCES	C	293.2456	-267.023	0	0	0.3
3M1P=	C3C6=	R-PCES	C	244.8688	-217.076	0	0	0.3
3M1P=	CYCLC6=	R-PCES	C	125.1292	-99.5265	0	0	0.3
3M1P=	T2C6=	R-PCES	C	244.8688	-217.076	0	0	0.3
3M1P=	T3C6=	R-PCES	C	244.8688	-217.076	0	0	0.3
3M1P=	33DM1B=	R-PCES	C	245.7149	-217.703	0	0	0.3
3M1P=	22DMB	R-PCES	C	125.3028	-77.3368	0	0	0.3
3M1P=	23DMB	R-PCES	C	117.4942	-74.176	0	0	0.3
3M1P=	3MC5	R-PCES	C	118.0226	-74.5983	0	0	0.3
3M1P=	MCYCLC5	R-PCES	C	-14.8182	71.19116	0	0	0.3
3M1P=	CYCLC6	R-PCES	C	-13.244	68.87917	0	0	0.3
3M1P=	2MP	R-PCES	C	118.0226	-74.5983	0	0	0.3
3M1P=	NC6	R-PCES	C	118.5404	-75.0028	0	0	0.3
3M1P=	NC7	R-PCES	C	197.3311	-149.989	0	0	0.3
3M1P=	ETOH	R-PCES	C	1052.683	666.3502	0	0	0.3
3M1P=	ETBE	R-PCES	C	254.8494	-145.335	0	0	0.3
3M1P=	TAAE	R-PCES	C	329.0416	-204.457	0	0	0.3
3M1P=	THEE	R-PCES	C	373.1754	-286.112	0	0	0.3

3M1P=	DEE	R-PCES	C	9.418382	114.873	0	0	0.3
3M1P=	TAA	R-PCES	C	1152.115	34.99347	0	0	0.3
3M1P=	WATER	R-PCES	C	1904.549	4656.679	0	0	0.3
3MCYCC5=	4M1P=	R-PCES	C	223.325	-181.347	0	0	0.3
3MCYCC5=	4M2TP=	R-PCES	C	222.6135	-180.288	0	0	0.3
3MCYCC5=	C2C6=	R-PCES	C	227.25	-201.223	0	0	0.3
3MCYCC5=	C3C6=	R-PCES	C	222.017	-179.182	0	0	0.3
3MCYCC5=	CYCLC6=	R-PCES	C	255.997	-228.072	0	0	0.3
3MCYCC5=	T2C6=	R-PCES	C	222.017	-179.182	0	0	0.3
3MCYCC5=	T3C6=	R-PCES	C	222.017	-179.182	0	0	0.3
3MCYCC5=	33DM1B=	R-PCES	C	210.0695	-153.273	0	0	0.3
3MCYCC5=	22DMB	R-PCES	C	244.0001	-152.658	0	0	0.3
3MCYCC5=	23DMB	R-PCES	C	231.7787	-161.321	0	0	0.3
3MCYCC5=	3MC5	R-PCES	C	232.287	-161.095	0	0	0.3
3MCYCC5=	MCYCLC5	R-PCES	C	162.8401	-127.267	0	0	0.3
3MCYCC5=	CYCLC6	R-PCES	C	163.1474	-127.43	0	0	0.3
3MCYCC5=	2MP	R-PCES	C	232.287	-161.095	0	0	0.3
3MCYCC5=	NC6	R-PCES	C	232.8042	-160.869	0	0	0.3
3MCYCC5=	NC7	R-PCES	C	316.5008	-246.152	0	0	0.3
3MCYCC5=	ETOH	R-PCES	C	1267.968	553.2862	0	0	0.3
3MCYCC5=	ETBE	R-PCES	C	390.7429	-220.665	0	0	0.3
3MCYCC5=	TAAE	R-PCES	C	477.6566	-264.685	0	0	0.3
3MCYCC5=	THEE	R-PCES	C	485.731	-369.278	0	0	0.3
3MCYCC5=	DEE	R-PCES	C	148.3516	29.88878	0	0	0.3
3MCYCC5=	TAA	R-PCES	C	1364.827	-49.129	0	0	0.3
3MCYCC5=	WATER	R-PCES	C	2133.282	4303.103	0	0	0.3
4M1P=	4M2TP=	R-PCES	C	244.9279	-217.144	0	0	0.3
4M1P=	C2C6=	R-PCES	C	293.2456	-267.023	0	0	0.3
4M1P=	C3C6=	R-PCES	C	244.8688	-217.076	0	0	0.3
4M1P=	CYCLC6=	R-PCES	C	125.1292	-99.5265	0	0	0.3
4M1P=	T2C6=	R-PCES	C	244.8688	-217.076	0	0	0.3
4M1P=	T3C6=	R-PCES	C	244.8688	-217.076	0	0	0.3
4M1P=	33DM1B=	R-PCES	C	245.7149	-217.703	0	0	0.3
4M1P=	22DMB	R-PCES	C	125.3028	-77.3368	0	0	0.3
4M1P=	23DMB	R-PCES	C	117.4942	-74.176	0	0	0.3
4M1P=	3MC5	R-PCES	C	118.0226	-74.5983	0	0	0.3
4M1P=	MCYCLC5	R-PCES	C	-14.8182	71.19116	0	0	0.3
4M1P=	CYCLC6	R-PCES	C	-13.244	68.87917	0	0	0.3
4M1P=	2MP	R-PCES	C	118.0226	-74.5983	0	0	0.3
4M1P=	NC6	R-PCES	C	118.5404	-75.0028	0	0	0.3
4M1P=	NC7	R-PCES	C	197.3311	-149.989	0	0	0.3
4M1P=	ETOH	R-PCES	C	1052.683	666.3502	0	0	0.3
4M1P=	ETBE	R-PCES	C	254.8494	-145.335	0	0	0.3
4M1P=	TAAE	R-PCES	C	329.0416	-204.457	0	0	0.3
4M1P=	THEE	R-PCES	C	373.1754	-286.112	0	0	0.3
4M1P=	DEE	R-PCES	C	9.418382	114.873	0	0	0.3
4M1P=	TAA	R-PCES	C	1152.115	34.99347	0	0	0.3
4M2TP=	C2C6=	R-PCES	C	270.5732	-248.259	0	0	0.3
4M2TP=	C3C6=	R-PCES	C	256.0014	-228.077	0	0	0.3
4M2TP=	CYCLC6=	R-PCES	C	122.6869	-96.8875	0	0	0.3
4M2TP=	T2C6=	R-PCES	C	256.0014	-228.077	0	0	0.3

4M2TP=	T3C6=	R-PCES	C	256.0014	-228.077	0	0	0.3
4M2TP=	33DM1B=	R-PCES	C	238.6442	-210.217	0	0	0.3
4M2TP=	22DMB	R-PCES	C	175.3264	-138.773	0	0	0.3
4M2TP=	23DMB	R-PCES	C	175.374	-142.256	0	0	0.3
4M2TP=	3MC5	R-PCES	C	175.6418	-142.443	0	0	0.3
4M2TP=	MCYCLC5	R-PCES	C	51.46035	-12.4983	0	0	0.3
4M2TP=	CYCLC6	R-PCES	C	53.73457	-15.3311	0	0	0.3
4M2TP=	2MP	R-PCES	C	175.6418	-142.443	0	0	0.3
4M2TP=	NC6	R-PCES	C	175.8917	-142.606	0	0	0.3
4M2TP=	NC7	R-PCES	C	232.1953	-196.667	0	0	0.3
4M2TP=	ETOH	R-PCES	C	1165.791	599.9325	0	0	0.3
4M2TP=	ETBE	R-PCES	C	263.54	-154.607	0	0	0.3
4M2TP=	TAE	R-PCES	C	335.429	-213.485	0	0	0.3
4M2TP=	THEE	R-PCES	C	380.1099	-296.412	0	0	0.3
4M2TP=	DEE	R-PCES	C	13.39841	114.2384	0	0	0.3
4M2TP=	TAA	R-PCES	C	1267.226	-8.37781	0	0	0.3
4M2TP=	WATER	R-PCES	C	2114.622	4617.821	0	0	0.3
C2C6=	C3C6=	R-PCES	C	-245.504	267.2576	0	0	0.3
C2C6=	CYCLC6=	R-PCES	C	247.7313	-217.739	0	0	0.3
C2C6=	T2C6=	R-PCES	C	-245.504	267.2576	0	0	0.3
C2C6=	T3C6=	R-PCES	C	-245.504	267.2576	0	0	0.3
C2C6=	33DM1B=	R-PCES	C	-48.01	43.7052	0	0	0.3
C2C6=	22DMB	R-PCES	C	290.5407	-234.244	0	0	0.3
C2C6=	23DMB	R-PCES	C	275.7992	-231.241	0	0	0.3
C2C6=	3MC5	R-PCES	C	276.4028	-231.48	0	0	0.3
C2C6=	MCYCLC5	R-PCES	C	193.6574	-153.083	0	0	0.3
C2C6=	CYCLC6	R-PCES	C	194.3752	-153.998	0	0	0.3
C2C6=	2MP	R-PCES	C	276.4028	-231.48	0	0	0.3
C2C6=	NC6	R-PCES	C	277.0114	-231.716	0	0	0.3
C2C6=	NC7	R-PCES	C	38.11903	-53.0322	0	0	0.3
C2C6=	ETOH	R-PCES	C	1291.642	398.6879	0	0	0.3
C2C6=	ETBE	R-PCES	C	438.027	-309.18	0	0	0.3
C2C6=	TAE	R-PCES	C	501.3342	-355.72	0	0	0.3
C2C6=	THEE	R-PCES	C	-30.8571	-10.0608	0	0	0.3
C2C6=	DEE	R-PCES	C	241.2688	-91.8148	0	0	0.3
C2C6=	TAA	R-PCES	C	1383.588	-169.578	0	0	0.3
C2C6=	WATER	R-PCES	C	1966	3731.599	0	0	0.3
C3C6=	CYCLC6=	R-PCES	C	119.1074	-93.0779	0	0	0.3
C3C6=	T2C6=	R-PCES	C	256.0197	-228.095	0	0	0.3
C3C6=	T3C6=	R-PCES	C	256.0197	-228.095	0	0	0.3
C3C6=	33DM1B=	R-PCES	C	239.3304	-210.933	0	0	0.3
C3C6=	22DMB	R-PCES	C	175.5146	-139.196	0	0	0.3
C3C6=	23DMB	R-PCES	C	175.1632	-142.133	0	0	0.3
C3C6=	3MC5	R-PCES	C	175.4496	-142.344	0	0	0.3
C3C6=	MCYCLC5	R-PCES	C	49.49821	-10.0283	0	0	0.3
C3C6=	CYCLC6	R-PCES	C	51.77735	-12.882	0	0	0.3
C3C6=	2MP	R-PCES	C	175.4496	-142.344	0	0	0.3
C3C6=	NC6	R-PCES	C	175.7178	-142.531	0	0	0.3
C3C6=	NC7	R-PCES	C	231.8327	-196.353	0	0	0.3
C3C6=	ETOH	R-PCES	C	1165.131	599.6228	0	0	0.3
C3C6=	ETBE	R-PCES	C	262.8981	-154.335	0	0	0.3

C3C6=	TAAE	R-PCES	C	334.7808	-213.551	0	0	0.3
C3C6=	THEE	R-PCES	C	379.5434	-295.915	0	0	0.3
C3C6=	DEE	R-PCES	C	12.67257	114.686	0	0	0.3
C3C6=	TAA	R-PCES	C	1266.626	-8.48692	0	0	0.3
C3C6=	WATER	R-PCES	C	2113.516	4616.821	0	0	0.3
CYCLC6=	T2C6=	R-PCES	C	222.7146	-180.476	0	0	0.3
CYCLC6=	T3C6=	R-PCES	C	222.7146	-180.476	0	0	0.3
CYCLC6=	33DM1B=	R-PCES	C	210.364	-154.453	0	0	0.3
CYCLC6=	22DMB	R-PCES	C	243.0962	-152.965	0	0	0.3
CYCLC6=	23DMB	R-PCES	C	231.1838	-161.651	0	0	0.3
CYCLC6=	3MC5	R-PCES	C	231.68	-161.425	0	0	0.3
CYCLC6=	MCYCLC5	R-PCES	C	162.6184	-127.205	0	0	0.3
CYCLC6=	2MP	R-PCES	C	231.68	-161.425	0	0	0.3
CYCLC6=	NC7	R-PCES	C	315.3158	-246.016	0	0	0.3
CYCLC6=	ETOH	R-PCES	C	1267.029	552.2837	0	0	0.3
CYCLC6=	ETBE	NISTV110 NIST-RK	C	0	0	-0.17393	0.417117	0.5
CYCLC6=	TAAE	R-PCES	C	476.2418	-265.075	0	0	0.3
CYCLC6=	THEE	R-PCES	C	484.2702	-369.019	0	0	0.3
CYCLC6=	DEE	R-PCES	C	147.6923	29.47027	0	0	0.3
CYCLC6=	TAA	R-PCES	C	1363.908	-49.9288	0	0	0.3
T2C6=	T3C6=	R-PCES	C	256.0197	-228.095	0	0	0.3
T2C6=	33DM1B=	R-PCES	C	239.3304	-210.933	0	0	0.3
T2C6=	22DMB	R-PCES	C	175.5146	-139.196	0	0	0.3
T2C6=	23DMB	R-PCES	C	175.1632	-142.133	0	0	0.3
T2C6=	3MC5	R-PCES	C	175.4496	-142.344	0	0	0.3
T2C6=	MCYCLC5	R-PCES	C	49.49821	-10.0283	0	0	0.3
T2C6=	CYCLC6	R-PCES	C	51.77735	-12.882	0	0	0.3
T2C6=	2MP	R-PCES	C	175.4496	-142.344	0	0	0.3
T2C6=	NC6	R-PCES	C	175.7178	-142.531	0	0	0.3
T2C6=	NC7	R-PCES	C	231.8327	-196.353	0	0	0.3
T2C6=	ETOH	R-PCES	C	1165.131	599.6228	0	0	0.3
T2C6=	ETBE	R-PCES	C	262.8981	-154.335	0	0	0.3
T2C6=	TAAE	R-PCES	C	334.7808	-213.551	0	0	0.3
T2C6=	THEE	R-PCES	C	379.5434	-295.915	0	0	0.3
T2C6=	DEE	R-PCES	C	12.67257	114.686	0	0	0.3
T2C6=	TAA	R-PCES	C	1266.626	-8.48692	0	0	0.3
T2C6=	WATER	R-PCES	C	2113.516	4616.821	0	0	0.3
T3C6=	33DM1B=	R-PCES	C	239.3304	-210.933	0	0	0.3
T3C6=	22DMB	R-PCES	C	175.5146	-139.196	0	0	0.3
T3C6=	23DMB	R-PCES	C	175.1632	-142.133	0	0	0.3
T3C6=	3MC5	R-PCES	C	175.4496	-142.344	0	0	0.3
T3C6=	MCYCLC5	R-PCES	C	49.49821	-10.0283	0	0	0.3
T3C6=	CYCLC6	R-PCES	C	51.77735	-12.882	0	0	0.3
T3C6=	2MP	R-PCES	C	175.4496	-142.344	0	0	0.3
T3C6=	NC6	R-PCES	C	175.7178	-142.531	0	0	0.3
T3C6=	NC7	R-PCES	C	231.8327	-196.353	0	0	0.3
T3C6=	ETOH	R-PCES	C	1165.131	599.6228	0	0	0.3
T3C6=	ETBE	R-PCES	C	262.8981	-154.335	0	0	0.3
T3C6=	TAAE	R-PCES	C	334.7808	-213.551	0	0	0.3
T3C6=	THEE	R-PCES	C	379.5434	-295.915	0	0	0.3
T3C6=	DEE	R-PCES	C	12.67257	114.686	0	0	0.3

T3C6=	TAA	R-PCES	C	1266.626	-8.48692	0	0	0.3
T3C6=	WATER	R-PCES	C	2113.516	4616.821	0	0	0.3
33DM1B=	22DMB	R-PCES	C	120.1656	-77.3815	0	0	0.3
33DM1B=	23DMB	R-PCES	C	106.0978	-63.2639	0	0	0.3
33DM1B=	3MC5	R-PCES	C	106.8909	-64.1421	0	0	0.3
33DM1B=	MCYCLC5	R-PCES	C	-39.7979	115.1292	0	0	0.3
33DM1B=	CYCLC6	R-PCES	C	-38.5745	112.8603	0	0	0.3
33DM1B=	2MP	R-PCES	C	106.8909	-64.1421	0	0	0.3
33DM1B=	NC6	R-PCES	C	107.6728	-65.0012	0	0	0.3
33DM1B=	NC7	R-PCES	C	186.5126	-138.622	0	0	0.3
33DM1B=	ETOH	R-PCES	C	1039.221	657.0192	0	0	0.3
33DM1B=	ETBE	R-PCES	C	241.4337	-138.732	0	0	0.3
33DM1B=	TAAE	R-PCES	C	315.9127	-206.509	0	0	0.3
33DM1B=	THEE	R-PCES	C	362.6233	-274.966	0	0	0.3
33DM1B=	DEE	R-PCES	C	-5.4442	125.3029	0	0	0.3
33DM1B=	TAA	R-PCES	C	1139.894	31.47264	0	0	0.3
33DM1B=	WATER	R-PCES	C	1875.344	4615.161	0	0	0.3
22DMB	23DMB	R-PCES	C	244.9343	-217.049	0	0	0.3
22DMB	3MC5	R-PCES	C	245.8042	-217.918	0	0	0.3
22DMB	MCYCLC5	R-PCES	C	53.34082	-17.5152	0	0	0.3
22DMB	CYCLC6	R-PCES	C	57.25482	-22.1931	0	0	0.3
22DMB	2MP	R-PCES	C	245.8042	-217.918	0	0	0.3
22DMB	NC7	R-PCES	C	90.95947	-87.7428	0	0	0.3
22DMB	ETOH	R-PCES	C	1562.47	493.9788	0	0	0.3
22DMB	ETBE	R-PCES	C	209.0279	-84.7285	0	0	0.3
22DMB	TAAE	R-PCES	C	296.2669	-169.939	0	0	0.3
22DMB	THEE	R-PCES	C	356.4581	-247.963	0	0	0.3
22DMB	DEE	R-PCES	C	-55.1036	220.7428	0	0	0.3
22DMB	TAA	R-PCES	C	1657.301	-50.7896	0	0	0.3
23DMB	3MC5	R-PCES	C	256.0025	-228.078	0	0	0.3
23DMB	MCYCLC5	R-PCES	C	138.1136	-112.606	0	0	0.3
23DMB	2MP	R-PCES	C	256.0025	-228.078	0	0	0.3
23DMB	NC7	R-PCES	C	-175.549	186.59	0	0	0.3
23DMB	ETOH	NISTV110 NIST-RK	C	1449.731	-6.0652	-0.94234	3.406654	0.472044
23DMB	ETBE	R-PCES	C	226.0347	-96.1076	0	0	0.3
23DMB	TAAE	R-PCES	C	310.0411	-169.818	0	0	0.3
23DMB	THEE	R-PCES	C	369.4377	-262.665	0	0	0.3
23DMB	DEE	R-PCES	C	-36.8239	204.3369	0	0	0.3
23DMB	TAA	R-PCES	C	1673.004	-46.9667	0	0	0.3
3MC5	MCYCLC5	R-PCES	C	134.8064	-109.138	0	0	0.3
3MC5	CYCLC6	R-PCES	C	138.6366	-113.153	0	0	0.3
3MC5	2MP	R-PCES	C	256.0197	-228.095	0	0	0.3
3MC5	NC7	NISTV110 NIST-RK	C	42.61254	-44.683	-1.30831	1.480835	0.239642
3MC5	ETOH	NISTV110 NIST-RK	C	22619.42	556.1505	-63.9806	1.590984	0.490623
3MC5	ETBE	NISTV110 NIST-RK	C	0	0	0.56586	-0.28941	0.5
3MC5	TAAE	R-PCES	C	309.3531	-169.792	0	0	0.3
3MC5	THEE	R-PCES	C	368.7804	-262.053	0	0	0.3
3MC5	DEE	R-PCES	C	-37.6709	205.0039	0	0	0.3
3MC5	TAA	R-PCES	C	1672.245	-47.091	0	0	0.3
MCYCLC5	2MP	R-PCES	C	222.4368	-182.43	0	0	0.3
MCYCLC5	NC7	R-PCES	C	282.3109	-245.978	0	0	0.3

MCYCLC5	ETBE	R-PCES	C	361.0531	-176.935	0	0	0.3
MCYCLC5	TAAE	R-PCES	C	447.2128	-226.464	0	0	0.3
MCYCLC5	THEE	R-PCES	C	478.0129	-343.404	0	0	0.3
MCYCLC5	DEE	R-PCES	C	107.6358	98.63344	0	0	0.3
MCYCLC5	TAA	R-PCES	C	1802.078	-82.92	0	0	0.3
CYCLC6	2MP	R-PCES	C	223.2345	-183.729	0	0	0.3
CYCLC6	ETBE	NISTV110 NIST-RK	C	241.442	43.0378	2.246501	-2.44067	0.1
CYCLC6	TAAE	R-PCES	C	446.0324	-226.852	0	0	0.3
CYCLC6	THEE	R-PCES	C	476.9009	-343.226	0	0	0.3
2MP	NC7	NISTV110 NIST-RK	C	12.66433	-4.32944	-0.9512	1.231192	0.499997
2MP	ETOH	NISTV110 NIST-RK	C	-6803.31	604.0681	25.41423	1.145448	0.484046
2MP	ETBE	NISTV110 NIST-RK	C	0	0	-0.09662	0.353658	0.5
2MP	TAAE	R-PCES	C	309.3531	-169.792	0	0	0.3
2MP	THEE	R-PCES	C	368.7804	-262.053	0	0	0.3
2MP	DEE	R-PCES	C	-37.6709	205.0039	0	0	0.3
2MP	TAA	R-PCES	C	1672.245	-47.091	0	0	0.3
NC6	ETBE	NISTV110 NIST-RK	C	84.67899	94.42487	2.774225	-2.70592	0.1
NC6	TAA	NISTV110 NIST-RK	C	250.0824	865.6108	1.914518	-1.96336	0.5
NC7	ETBE	NISTV110 NIST-RK	C	141.7242	81.83629	1.340556	-1.60648	0.1
ETOH	ETBE	NISTV110 NIST-RK	C	1264.352	-882.919	-2.96786	4.598881	0.21069
ETOH	TAAE	NISTV110 NIST-RK	C	882.1543	369.4343	0.292565	-0.98826	0.1
ETBE	DEE	NISTV110 NIST-RK	C	535.5809	847.4278	-2.64351	-1.49183	0.109059
TAAE	TAA	NISTV110 NIST-RK	C	3678.405	-1596.35	-7.14485	3.041326	0.103295
13B==	BENZENE	APV110 VLE-RK	C	145.1989	26.98909	0	0	0.3
NC4	BENZENE	APV110 VLE-RK	C	899.6153	-359.513	0	0	0.3
2M13B==	BENZENE	APV110 VLE-RK	C	-98.3132	299.6401	0	0	0.3
CYC-C5	BENZENE	APV110 VLE-RK	C	35.97506	204.1163	0	0	0.3
CYC-C5==	BENZENE	NISTV110 NIST-RK	C	0	0	-0.08311	-0.23141	0.1
NC5	BENZENE	NISTV110 NIST-RK	C	-195.326	1246.863	0.211688	-2.22114	0.186137
2M1P=	BENZENE	NISTV110 NIST-RK	C	484.289	177.2186	-1.74499	0.498802	0.5
1-C6=	BENZENE	NISTV110 NIST-RK	C	10.18515	624.8146	-1.474	0.433526	0.128355
4M1P=	BENZENE	NISTV110 NIST-RK	C	-83.4879	728.8689	-1.58539	0.61128	0.1
CYCLC6=	BENZENE	NISTV110 NIST-RK	C	6.518804	342.5632	0.215072	-0.83799	0.398549
22DMB	BENZENE	NISTV110 NIST-RK	C	124.018	1006.238	-3.81389	2.915833	0.1
23DMB	BENZENE	NISTV110 NIST-RK	C	696.0481	241.1678	-2.73021	1.244055	0.230063
MCYCLC5	BENZENE	NISTV110 NIST-RK	C	-0.01272	2.399954	-0.15717	0.863268	0.1
CYCLC6	BENZENE	NISTV110 NIST-RK	C	928.2079	-78.5697	-2.11141	0.383844	0.153365
2MP	BENZENE	APV110 VLE-RK	C	-16.2001	487.3919	0	0	0.3
NC6	BENZENE	NISTV110 NIST-RK	C	250.1381	832.5615	-0.92111	-1.21668	0.439001
NC7	BENZENE	NISTV110 NIST-RK	C	416.1715	540.7278	-2.94695	1.573646	0.180981
ETOH	BENZENE	APV110 VLE-RK	C	-699.184	3125.622	3.011219	-6.22494	0.3
DEE	BENZENE	NISTV110 NIST-RK	C	-0.63847	-16.6028	0.84864	-0.75929	0.5
TAA	BENZENE	APV110 VLE-RK	C	-184.62	810.3083	0	0	0.3
WATER	BENZENE	APV110 LLE-ASPEN	C	-11832.5	1175.172	278.3831	89.80301	0.2
C1	BENZENE	R-PCES	C	804.7045	-550.531	0	0	0.3
C2	BENZENE	NISTV110 NIST-RK	C	828.3228	-37.9955	2.117313	-1.80135	0.10139
NC3	BENZENE	NISTV110 NIST-RK	C	718.593	9.260458	-0.64263	0.290149	0.245694
CIS2B=	BENZENE	R-PCES	C	157.2666	104.0981	0	0	0.3
T2C4=	BENZENE	R-PCES	C	157.2666	104.0981	0	0	0.3
1-C4=	BENZENE	R-PCES	C	151.335	102.1476	0	0	0.3
IC4=	BENZENE	NISTV110 NIST-RK	C	117.7613	-21.2936	-2.77106	3.815384	0.1

IC4	BENZENE	NISTV110 NIST-RK	C	-75.0967	700.5372	-3.40912	3.914386	0.1
2M1B=	BENZENE	R-PCES	C	-20.0059	367.0029	0	0	0.3
2M2B=	BENZENE	R-PCES	C	-9.5688	370.1199	0	0	0.3
3M1B=	BENZENE	R-PCES	C	-29.3416	303.6188	0	0	0.3
3M12B==	BENZENE	R-PCES	C	-27.5203	337.2927	0	0	0.3
T13P==	BENZENE	R-PCES	C	25.94957	232.0305	0	0	0.3
14P==	BENZENE	R-PCES	C	27.13858	242.0721	0	0	0.3
1-C5=	BENZENE	R-PCES	C	-29.5643	305.4824	0	0	0.3
CIS-2C5=	BENZENE	R-PCES	C	-21.583	308.3161	0	0	0.3
T-2C5=	BENZENE	R-PCES	C	-21.583	308.3161	0	0	0.3
22DMC3	BENZENE	R-PCES	C	-19.7947	435.2215	0	0	0.3
CYC-C5=	BENZENE	R-PCES	C	139.4866	39.38393	0	0	0.3
IC5	BENZENE	R-PCES	C	-20.7175	392.8333	0	0	0.3
23DM1B=	BENZENE	R-PCES	C	-154.348	525.1197	0	0	0.3
23DM2B=	BENZENE	R-PCES	C	-123.697	592.066	0	0	0.3
2M2P=	BENZENE	R-PCES	C	-143.733	530.8534	0	0	0.3
CIS3M2P=	BENZENE	R-PCES	C	-143.733	530.8534	0	0	0.3
T-3M2P=	BENZENE	R-PCES	C	-143.733	530.8534	0	0	0.3
2E1B=	BENZENE	R-PCES	C	-154.247	526.851	0	0	0.3
1MCYCC5=	BENZENE	R-PCES	C	-52.7665	302.7668	0	0	0.3
3M1P=	BENZENE	R-PCES	C	-163.252	467.5371	0	0	0.3
3MCYCC5=	BENZENE	R-PCES	C	-38.6488	242.6372	0	0	0.3
4M2TP=	BENZENE	R-PCES	C	-154.673	471.4223	0	0	0.3
C2C6=	BENZENE	R-PCES	C	43.82273	178.4607	0	0	0.3
C3C6=	BENZENE	R-PCES	C	-154.821	473.129	0	0	0.3
T2C6=	BENZENE	R-PCES	C	-154.821	473.129	0	0	0.3
T3C6=	BENZENE	R-PCES	C	-154.821	473.129	0	0	0.3
33DM1B=	BENZENE	R-PCES	C	-161.324	503.8324	0	0	0.3
3MC5	BENZENE	R-PCES	C	-147.86	548.18	0	0	0.3
ETBE	BENZENE	NISTV110 NIST-RK	C	0	0	0.074323	0.207381	0.5
TAAE	BENZENE	R-PCES	C	-412.484	725.9903	0	0	0.3
THEE	BENZENE	R-PCES	C	-521.939	737.0038	0	0	0.3
C1	C13P==	R-PCES	C	-974.152	1425.518	0	0	0.3
C2	C13P==	R-PCES	C	574.4976	-430.021	0	0	0.3
NC3	C13P==	R-PCES	C	432.8812	-267.248	0	0	0.3
13B==	C13P==	R-PCES	C	254.1698	-224.982	0	0	0.3
CIS2B=	C13P==	R-PCES	C	242.8421	-192.951	0	0	0.3
T2C4=	C13P==	R-PCES	C	242.8421	-192.951	0	0	0.3
1-C4=	C13P==	R-PCES	C	248.89	-213.897	0	0	0.3
IC4=	C13P==	R-PCES	C	205.3429	-151.11	0	0	0.3
IC4	C13P==	R-PCES	C	261.236	-106.996	0	0	0.3
NC4	C13P==	R-PCES	C	259.8902	-105.555	0	0	0.3
2M1B=	C13P==	R-PCES	C	90.23994	-41.5861	0	0	0.3
2M2B=	C13P==	R-PCES	C	74.3747	-1.86799	0	0	0.3
3M1B=	C13P==	R-PCES	C	166.2661	-131.748	0	0	0.3
3M12B==	C13P==	R-PCES	C	179.5399	-150.92	0	0	0.3
2M13B==	C13P==	R-PCES	C	225.6877	-197.624	0	0	0.3
T13P==	C13P==	R-PCES	C	256.0197	-228.095	0	0	0.3
14P==	C13P==	R-PCES	C	245.5828	-217.813	0	0	0.3
1-C5=	C13P==	R-PCES	C	165.3841	-130.876	0	0	0.3
CIS-2C5=	C13P==	R-PCES	C	130.4836	-80.8493	0	0	0.3

T-2C5=	C13P==	R-PCES	C	130.4836	-80.8493	0	0	0.3
22DMC3	C13P==	R-PCES	C	71.51	78.35241	0	0	0.3
CYC-C5=	C13P==	R-PCES	C	214.3071	-144.53	0	0	0.3
CYC-C5	C13P==	R-PCES	C	271.0533	-97.8087	0	0	0.3
CYC-C5==	C13P==	R-PCES	C	235.7426	-186.15	0	0	0.3
IC5	C13P==	R-PCES	C	97.54508	46.28579	0	0	0.3
NC5	C13P==	R-PCES	C	96.30532	47.6416	0	0	0.3
23DM1B=	C13P==	R-PCES	C	13.59708	25.39097	0	0	0.3
23DM2B=	C13P==	R-PCES	C	-91.5989	203.9111	0	0	0.3
2M1P=	C13P==	R-PCES	C	11.39669	27.89678	0	0	0.3
2M2P=	C13P==	R-PCES	C	-36.2011	104.1065	0	0	0.3
CIS3M2P=	C13P==	R-PCES	C	-36.2011	104.1065	0	0	0.3
T-3M2P=	C13P==	R-PCES	C	-36.2011	104.1065	0	0	0.3
2E1B=	C13P==	R-PCES	C	11.39669	27.89678	0	0	0.3
1MCYCC5=	C13P==	R-PCES	C	97.64779	-29.7495	0	0	0.3
1-C6=	C13P==	R-PCES	C	115.2456	-88.9433	0	0	0.3
3M1P=	C13P==	R-PCES	C	115.8406	-89.4804	0	0	0.3
3MCYCC5=	C13P==	R-PCES	C	80.80528	-12.2004	0	0	0.3
4M1P=	C13P==	R-PCES	C	115.8406	-89.4804	0	0	0.3
4M2TP=	C13P==	R-PCES	C	39.46958	3.327951	0	0	0.3
C2C6=	C13P==	R-PCES	C	183.1493	-129.017	0	0	0.3
C3C6=	C13P==	R-PCES	C	38.61223	4.178773	0	0	0.3
CYCLC6=	C13P==	R-PCES	C	81.50976	-13.5484	0	0	0.3
T2C6=	C13P==	R-PCES	C	38.61223	4.178773	0	0	0.3
T3C6=	C13P==	R-PCES	C	38.61223	4.178773	0	0	0.3
33DM1B=	C13P==	R-PCES	C	87.03185	-60.8626	0	0	0.3
22DMB	C13P==	R-PCES	C	-61.9028	208.4073	0	0	0.3
23DMB	C13P==	R-PCES	C	-38.9872	179.0324	0	0	0.3
3MC5	C13P==	R-PCES	C	-40.0047	180.1871	0	0	0.3
MCYCLC5	C13P==	R-PCES	C	104.2399	56.74595	0	0	0.3
CYCLC6	C13P==	R-PCES	C	103.5829	56.77152	0	0	0.3
2MP	C13P==	R-PCES	C	-40.0047	180.1871	0	0	0.3
NC6	C13P==	R-PCES	C	-41.0266	181.3563	0	0	0.3
NC7	C13P==	R-PCES	C	-148.411	287.2244	0	0	0.3
ETOH	C13P==	R-PCES	C	674.9819	878.2209	0	0	0.3
ETBE	C13P==	R-PCES	C	-205.112	350.424	0	0	0.3
TAE	C13P==	R-PCES	C	-277.608	444.1123	0	0	0.3
THEE	C13P==	R-PCES	C	-275.223	361.4004	0	0	0.3
DEE	C13P==	R-PCES	C	13.32425	142.5068	0	0	0.3
TAA	C13P==	R-PCES	C	28.03749	969.7126	0	0	0.3
WATER	C13P==	R-PCES	C	3907.963	1344.877	0	0	0.3
BENZENE	C13P==	R-PCES	C	232.4783	25.56155	0	0	0.3

Πίνακας II.2: Δυαδικές παράμετροι αλληλεπίδρασης NRTL για τη διερεύνηση επιλογής διαλύτη εκχυλιστικής απόσταξης

Component i	Component j	Temperature units	A _{IJ}	A _{JI}	B _{IJ}	B _{JI}	C _{IJ}
ETOH	ETHYLENE GLYCOL	K	247.5288	169.3168	0	0	0.23
WATER	ETHYLENE GLYCOL	K	-599.94	652.8346	0	0	0.33
ETOH	TRIETHYLENE GLYCOL	K	50.83	-184.5	0	0	0.3
WATER	TRIETHYLENE GLYCOL	K	608.9	2187	-1.909	-1.859	0.49
ETOH	GLYCEROL	K	1395	38.55	-1.899	0.6578	0.1
WATER	GLYCEROL	K	450.4	312.9	-2.173	-1.396	0.3

*Οι παράμετροι αλληλεπίδρασης των διαλυτών (αιθυλενογλυκόλη, τριαιθυλενογλυκόλη, γλυκερόλη) με τα υπόλοιπα συστατικά του συστήματος υπολογίζονται μέσω UNIFAC στο Petro-SIM.